

2

Beiträge
zur
Kenntniss des Camphers
und seiner Derivate.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Philosophischen Doctorwürde
der
Königlich-Preussischen vereinigten Friedrichs-Universität
Halle-Wittenberg.

Von
Hugo Schrötter
aus Olmütz.

Halle, 1882.

3

1874

Konflikte des Campes und seiner Peripherie

von

Ernst von Hippel

Lehrer an der Universität zu Köln

Verlag

1874

Köln

Verlag

1874

V i t a.

Natus sum Hugo Ioannes Carolus Schrötter a. d. III. Idus Septembres MDCCCLVI. Olomucensis, patre Carolo pharmacopeo. Fidei addictus sum catholicae.

Litterarum elementis in schola publica Olomucensi imbutus illius urbis gymnasium adii.

Maturitatis testimonium adeptus in almam litterarum Academiam Vindobonensem sum receptus, ubi pharmaciae atque rebus naturalibus et philosophicis studebam. Collegiis chemicis, botanicis et historiae naturalis publicis per sex semestres frequentatis examinibusque rigorosis ex arte pharmaceutica cum laude peractis artis pharmaceuticae magister sum approbatus.

Postea studiis naturalibus, maxime studiis chemicis et exercitationibus chemicis totum me dedi, et quidem per duos semestres Vindobonae professore Dr. Lieben, deinde Bonnae per bis sex menses regi ab intimis consiliis professore Dr. A. Kekulé ducibus.

Sequenti semestri iterum Vindobonae, professore Dr. Lieben duce exercitationibus chemicis peracto, Erlangiam me contuli, ubi in chemico laboratorio Universitatis Erlangensis assistens professoris Dr. Volhard per duos, professoris Dr. Fischer per unum semestrem Chemiae magnam operam navavi.

A Calendis Octob. huius anni munus assistantis in Universitate litterarum Bonnensi ad me delatum est. Interfui scholis et exercitationibus virorum clarissimorum: Anschütz, de Barth, Brentano, Clausius, Fenzel, Kachler, Kekulé, de Lang, Lieben, Loschmidt, Schmarda, Schrauf, de Sommaruga, Volhard, Zimmermann, quibus omnibus, optime de me meritis, gratias ago, quam possum maximas.

There are three things to be considered in this connection. First, the importance of the subject, second, the importance of the subject, and third, the importance of the subject.

The first thing to be considered is the importance of the subject. This is a very important subject, and it is one that should be given the highest priority. It is a subject that is of great importance to the community, and it is one that should be given the highest priority.

The second thing to be considered is the importance of the subject. This is a very important subject, and it is one that should be given the highest priority. It is a subject that is of great importance to the community, and it is one that should be given the highest priority.

The third thing to be considered is the importance of the subject. This is a very important subject, and it is one that should be given the highest priority. It is a subject that is of great importance to the community, and it is one that should be given the highest priority.

Der Campher und seine Derivate bilden nicht nur der grossen Verbreitung in der Pflanzenwelt, sondern auch des ganz eigenthümlichen chemischen Charakters halber eine der interessantesten Körpergruppen in dem weiten Gebiete der organischen Chemie. Von den ersten Anfängen dieser Wissenschaft an bis auf heute wurde der Campher von sehr vielen Forschern der Einwirkung der verschiedensten Agentien unterzogen und sehr zahlreiche Derivate aus demselben dargestellt; trotzdem ist es aber noch nicht gelungen, ihn in das System der organischen Verbindungen einzuordnen und seine Konstitution festzustellen. So leitet Kekulé die Beschreibung des Camphers und seiner Derivate in seinem Lehrbuche ¹⁾ folgendermassen ein: „Viele dieser Körper (der Campher und Terpene) zeigen mit andern dem Systeme eingeordneten Verbindungen eine gewisse Analogie des chemischen Charakters, aber ihr Gesamtverhalten gestattet nicht, sie andern Gruppen einzuordnen. Diese Substanzen bilden vielmehr eine in sich bis zu einem gewissen Grad abgeschlossene Familie, deren einzelne Glieder in andern Gruppen wohl Analogieen vorfinden, für welche aber bis jetzt keine wahren Homologieen bekannt sind.“

Obwohl nun in den fünfzehn Jahren, die seit dem Erscheinen jenes Lehrbuches verstrichen sind, der Campher wiederholt Gegenstand der chemischen Forschung war und auch vielfache Ansichten über die Konstitution desselben ausgesprochen worden sind, sind wir doch in der Frage nach derselben kaum weiter gekommen und können auch jetzt noch den Campher weder den Fettkörpern noch den aromatischen Verbindungen einreihen. Ja durch neuere Unter-

1) Kekulé, Lehrbuch der org. Chemie 1866. Bd. II 436.

suchungen werden Annahmen über die Konstitution des Camphers, die früher für sehr wahrscheinlich gehalten wurden, angezweifelt, ohne dass es gelungen wäre, positiv sicheres an deren Stelle zu setzen.

In Folgendem will ich nun ein Bild des chemischen Verhaltens des Camphers und seiner Derivate, wie es aus der sehr umfangreichen Litteratur ersichtlich ist, entwerfen, hierauf meine eigenen diesbezüglichen Versuche anführen und zuletzt die verschiedenen Ansichten über die Konstitution des Camphers und seiner Derivate nebst einigen eigenen Bemerkungen in Kürze erörtern.

Dem entsprechend gliedert sich die vorliegende Arbeit in drei Theile: 1) Verhalten des Camphers und seiner Derivate verschiedenen Reagentien gegenüber, 2) eigene Untersuchungen, a) Destillation des Camphers mit Zinkstaub, b) Oxydation des Essigsäure-Borneoläthers, c) verschiedene Versuche mit negativem Erfolg, 3) kritische Besprechung der verschiedenen Ansichten über die Konstitution des Camphers und seiner Derivate.

Verhalten des Camphers und seiner Derivate verschiedenen Reagentien gegenüber.

Mit dem Namen „Campher“ bezeichnete man früher verschiedene Substanzen, die fest und leicht flüchtig sind und einen eigenthümlichen Geruch besitzen; jetzt wird das Wort „Campher“ nur mehr für gewisse flüchtige und eigenthümlich riechende Pflanzenprodukte angewendet, wie: für den Japancampher, den Borneocampher, den Ngai- oder Blumeacampher und den Menthacampher. Spricht man von Campher ohne weitere Bezeichnung, so meint man den am häufigsten vorkommenden und vielfach verwendeten Japan- oder Laurineencampher, der sich in den Blättern, Zweigen und dem Holze des *Laurus Camphora* (L.) findet und daraus hauptsächlich in Japan und Formosa gewonnen wird. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{16}O$. Der Borneocampher oder das Borneol und der Menthacampher oder das Menthol sind wasserstoffreicher, und zwar enthält ersterer zwei, letzterer vier Wasserstoffatome mehr als der gewöhn-

liche. In chemischer Beziehung stehen die Campher am nächsten den Terpenen, mit denen sie ausser der verwandten Abstammung den Kern $C_{10}H_{16}$ gemeinsam haben; gegen viele Reagentien verhalten sie sich auch jenen sehr ähnlich, so z. B. bei der Einwirkung von Hitze und andern wasserentziehenden oder condensirenden Mitteln, durch welche in beiden Fällen hauptsächlich aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Bei andern Reaktionen dagegen, wie bei der Oxydation zeigen die Campher ein durchaus abweichendes und beinahe vereinzelt dastehendes Verhalten, indem sie ohne Wasserstoffentziehung und grösstentheils ohne Kohlenstoffabspaltung direkt drei Atome Sauerstoff addiren und hauptsächlich eine zweibasische Säure, die Camphersäure, bilden, welche noch als richtiges Campherderivat aufzufassen und deren Platz in dem üblichen System der organischen Säuren noch zu ermitteln ist. Im Allgemeinen zeichnen sich die Campher durch grosse Beständigkeit selbst gegen energisch wirkende Agentien, wie auch durch leichte Flüchtigkeit und optische Aktivität aus.

Der Campher ¹⁾ $C_{10}H_{16}O$ ist ein weisser krystallinischer Körper, der sich fettig anfühlt, einen ganz eigenthümlichen Geruch und scharfen Geschmack besitzt. Im Wasser ist er schwer und nur unter Druck, in den andern gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und sublimirt in Prismen. Er schmilzt bei 176° und destillirt unzersetzt bei $204\text{--}206^{\circ}$.

Auf künstlichem Wege wurden bereits aus verschiedenen Pflanzenprodukten Campher oder ihm sehr nahe stehende und isomere Körper gewonnen. So beschreibt Vohl ²⁾ einen Campher, den er durch Oxydation des Rainfarrenöls gewann, wie auch schon früher Faltin ³⁾ einen solchen aus dem Sassafrasöl dargestellt hatte. Jeanjean ⁴⁾ erhielt aus dem

1) Sehr vollständig findet man die ältere Litteratur in dem „neuen Handwörterbuch der Chemie von H. v. Fehling“ aufgeführt.

2) Chem. Centr. Bl. 1853—318.

3) Ann. Chem. 87—376.

4) Compt. rend. 45—457.

Krappfuselöl ein links drehendes Borneol, das bei der Oxydation links drehenden Campher gab. Nach Berthelot¹⁾ lieferte ein von ihm aus Terpent inolchlorhydrat dargestelltes Camphen $C_{10}H_{16}$ durch Oxydation einen Campher, den er für identisch mit dem Laurinnencampher hält. Auch Riban²⁾ bekam aus einem aus französischem Terpent inol dargestellten Camphen einen dem gewöhnlichen Campher ganz gleichen links drehenden Campher. Desgleichen behauptet Chautard³⁾ dass ein von ihm aus Matricaria dargestellter Campher mit dem gewöhnlichen identisch sei. Eine der wichtigsten diesbezüglichen Arbeiten ist die Oppenheims⁴⁾, der bei der Oxydation von Terpen cymol eine kleine Menge eines weissen Sublimates bekommen haben will, welches das Aussehen, die Zusammensetzung, den Geruch und nahezu auch den Schmelzpunkt (162°) des Camphers besass. Diese Angabe, auf die man sich schon oft bei der Frage nach der Konstitution des Camphers berief, die aber auch bereits von verschiedenen Seiten bezweifelt wurde, ist trotz verschiedener Versuche noch nicht bestätigt worden. Ausserdem ist noch zu bemerken, dass, wie Oppenheim selbst angibt, er nur eine sehr geringe Menge dieses Körpers erhielt, so dass dessen eingehende Untersuchung nicht möglich war. Eine wirkliche Synthese ist demnach noch nicht zweifellos gelungen.

Gegen Hitze ist der Campher sehr beständig; wird er aber in Röhren über glühenden Thon geleitet, so zerfällt er nach einer Untersuchung von Kraut⁵⁾ in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Cymen (Cymol). Beim Erhitzen mit dunkelroth glühendem Kalk bildet er nach Fremy⁶⁾ ein Oel, das er Camphron nennt. Wird Campher über weissglühenden Kalk destillirt, so entstehen nach der Angabe desselben Forschers neben Kohlenoxyd verschiedene Kohlenwasserstoffe, darunter auch Naphtalin.

1) Compt. rend. 47—262.

2) Ann. chim. phys. [5] 6 5—215.

3) Compt. rend. 56—398.

4) Ber. d. d. chem. Ges. 5—631.

5) Arch. pharm. [2] 116—41.

6) Ann. chim. phys. [2] 59—16.

Geschmolzenes Chlorzink liefert mit Campher destillirt neben sauerstoffhaltigen Körpern hauptsächlich Kohlenwasserstoffe. Diese Reaktion wurde zuerst von Fittig, Köbrich und Jilke¹⁾ studirt. Durch Fractioniren des flüssigen Reaktionsproduktes wurden Benzol, Toluol, Paraxylol, Pseudocumol, Cymol und ein Laurol benannter Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{11}H_{16}$ gewonnen; auf diese Untersuchung werde ich noch bei Besprechung meiner eigenen Versuche zurückkommen. Romier²⁾ untersuchte die bei der gleichen Reaktion entstehenden sauerstoffhaltigen Produkte und isolirte Cresol und Phenol. In neuerer Zeit unterzog J. de Montgolfier³⁾ von neuem die bei Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Campher entstehenden Körper einer genauern Untersuchung; als Hauptprodukt erhielt er einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{20}H_{18}$; dem von Fittig und Cons beschriebenen Laurol, das er gleichfalls isolirte, giebt er die Formeln $C_{10}H_{14}$ und wäre dasselbe demnach isomer mit Cymol. Ausserdem weist Montgolfier noch Benzol und Toluol und daneben Hexylen und Methan nach.

Bei der Destillation über erhitztem Zinkstaub erleidet der Campher nach meinen eigenen Untersuchungen, die ich später näher beschreiben werde, fast die nämliche Zersetzung nur das Laurol von Fittig fand ich unter den Reaktionsprodukten nicht, dagegen gelang es mir, einen wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoff, der sich als Hydropseudocumol erwies, zu isoliren. Ausserdem entsteht auch bei dieser Reaktion eine geringe Menge sauerstoffhaltiger Körper, die ich nicht näher untersucht habe.

Gegen Chlorgas ist der Campher selbst in der Wärme sehr widerstandsfähig. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Campher in Phosphorchlorür bildet sich nach einer Angabe von Claus⁴⁾ ein dickes, halbfestes Oel, das die Zusammensetzung eines vierfach Chlorcampher $C_{10}H_{12}Cl_4O$ hat; bei lange dauernder Einwirkung endlich entsteht sechs-

1) Ann. Chem. 145—129.

2) Compt, rend. 68—1481.

3) Ann. chem. phys. [5] 15—5—118.

4) Journ. f. pr. Chem. 25—264.

fach Chlorcampher $C_{10}H_{10}Cl_6O$. In der neuesten Zeit wurde die Einwirkung von Chlor auf Campher von Cazeneuve¹⁾ unter etwas andern Bedingungen studiert; derselbe liess nämlich trockenes Chlor auf eine Lösung von Campher in absolutem Alkohol einwirken. Es entstand hiebei ein Gemenge von Chloral und Dichlorcampher. Nach Ruoff²⁾ soll sich bei erschöpfender Chlorirung des Camphers mit Chlorjod im Chlorstrom Perchlormethan, Perchloraethan und Perchlorbenzol neben Kohlensäure bilden.

Ungleich energischer wirkt Brom auf Campher ein; derselbe wird schon in der Kälte sowohl fest, als auch in Lösung von demselben angegriffen. Dabei bildet sich nach den Untersuchungen von Perkin³⁾, Swarts⁴⁾, und J. de Montgolfier⁵⁾ das Additionsprodukt $C_{10}H_{16}Br_2O$, welches eine rothe Farbe besitzt und sehr leicht in Campher und Brom zerfällt. Bei nicht zu lange dauerndem Erhitzen dieses Additionsproduktes oder des Camphers direkt mit Brom in geschlossenen Gefässen erhält man Monobromcampher $C_{10}H_{15}BrO$ als eine krystallinische Masse. Wird nun Monobromcampher mit Brom gemischt, so entsteht nach Perkin wieder ein Additionsprodukt $C_{10}H_{15}BrOBr_2$, das beim Erhitzen Bromwasserstoff abspaltet und Dibromcampher $C_{10}H_{14}Br_2O$ gibt. Swarts erhielt diesen Körper durch Erhitzen des Monobromcamphers mit Brom in geschlossenen Gefässen auf 120° , ebenso Montgolfier durch Erhitzen von Campher mit viel Brom. In der neuesten Zeit fanden die Herrn Kachler und Spitzer⁶⁾, dass bei der Einwirkung von Brom auf Monobromcampher zwei isomere Dibromcampher gewonnen werden.

Auch mit Jod reagirt Campher leicht und zwar schon beim Zusammenreiben. Es bilden sich hiebei nach der Untersuchung von Claus⁷⁾ verschiedene Produkte, die

1) Compt. rend. 94—730.

2) Ber. d. d. chem. Ges, 8—1483.

3) Ann. chem. Supl. 424.

4) Bull. soc. chim. [2] 37, 498.

5) Bull. soc. chim. [2] 23—253.

6) Monath. f. Chem. III. 205.

7) Journ. f. pr. Chem. 25—264.

durch Destillation getrennt wurden. Im Rückstand hinterbleibt Camphoresin, das Destillat enthält Camphin (ein Kohlenwasserstoff, der wohl Cymol ist), Camphocreosot (nur sehr wenig) und Colophen. Doch wurden diese Produkte nicht genau untersucht und waren wohl noch theilweise Gemenge. Wird Campher mit Einfünftel seines Gewichtes Jod längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, hierauf bis 170° abdestillirt und der Rückstand in Natronlauge aufgenommen, so findet sich in der alkalischen Flüssigkeit nach Angabe von Kekulé und Fleischer¹⁾ Oxycymol $C_{10}H_{14}O$. Ausserdem wurde neben einem nicht näher untersuchten Kohlenwasserstoff ein Additionsprodukt von einem Moleculgew. Campher mit einem Moleculgew. Jod isolirt.

Cyanganas greift den Campher nicht an; wird aber dieses Gas in einer Lösung von Campher in Toluol, der Natrium zugesetzt ist, eingeleitet, so entsteht nach Haller²⁾ Cyan-campher $C_{10}H_{15}CNO$.

Erhitzt man Campher längere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure, so verwandelt er sich in einen flüssigen Campher (Wreden).

Von Jodwasserstoffsäure wird der Campher in der Wärme angegriffen und dabei zu Kohlenwasserstoffe reduzirt. Diese Reaktion haben Weyl³⁾ und Berthelot⁴⁾ untersucht.

Ersterer erhielt ein Gemenge von zwei Kohlenwasserstoffen und zwar den einen von der Formel C_9H_{16} in geringer Menge (den er sich durch Abspaltung von CO aus dem Campher entstanden denkt), den anderen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ in grösserer Menge. Beide verbinden sich leicht mit Brom ohne Abspaltung von Wasserstoff und werden durch Chromsäuremischung leicht oxydirt. Ersterer liefert hierbei wahrscheinlich Uvitinsäure, letzterer Trimesinsäure und Mesitylensäure. Weyl hält deshalb letzteren Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_{18}$) für einen zwischen den fetten und den aromatischen Verbindungen stehenden Körper, etwa für ein Derivat des Hexylens, das nach Berthelot durch Eintritt

1) Ber. d. d. chem. Ges. 6—934.

2) Compt. rend. 87—695.

3) Ber. d. d. chem. Ges. 1—94.

4) Bull. soc. chim. [2] 23, 253.

von sechs Wasserstoffatomen aus dem Benzol entstehen soll. Berthelot bekam durch die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Campher dieselben Kohlenwasserstoffe, die durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Terpent inolchlorhydrat, auf Menthol und Borneol entstehen, nämlich Terpylenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, Dezylenwasserstoff $C_{10}H_{22}$ und Amylenwasserstoff C_5H_{12} .

Eine concentrirte wässrige Lösung von unterchloriger Säure soll nach Wheeler¹⁾ den Campher in Monochlorcampher $C_{10}H_{15}ClO$ überführen.

Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird der Campher zwar gelöst aber nicht weiter verändert; eine Einwirkung findet erst in der Wärme statt unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure; als Hauptprodukt erhielt Chautard²⁾ ein bei 240° siedendes Oel, dem er den Namen Camphren und die Formel $C_{18}H_{12}O$ ertheilt. Schwanert³⁾, der die Untersuchung von Chautard wieder aufnahm, betrachtet das Camphren als ein isomeres des Phorons $C_9H_{14}O$; er giebt an, dass Phosphorsäureanhydrit dasselbe in Cumol, und Salpetersäure in eine Säure, die er Camphrensäure ($C_9H_8O_4$) nennt, überführe. Nach Kachler⁴⁾ endlich wäre das Camphren ein Gemenge von Phoron mit einem Kohlenwasserstoff; dieser sei es, welcher bei der Oxydation die als Camphrensäure beschriebene Säure liefere, welche mit Insolinsäure identisch sei.

Von Salpetersäure wird der Campher kalt ohne Oxydation aufgelöst. Durch längeres Erhitzen mit starker Salpetersäure wird er oxydirt und zwar hauptsächlich zu Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$; neben dieser und wahrscheinlich auch aus ihr bilden sich bei dieser Reaktion noch verschiedene andere Säuren. Schwanert⁵⁾ isolirte neben Camphersäure eine nicht krystallisirbare Säure, der er die Formel $C_{10}H_{14}O_7$ und den Namen, Camphresinsäure gab. Schlebusch⁶⁾ be-

1) Ann. chem. 146—73.

2) Compt. rend. 44. 66.

3) Ann. chem. 123, 298.

4) Ann. chem. 164, 90.

5) Ann. chem. 128, 77.

6) Ber. d. d. chem. Ges. 3, 591.

obachtete in den Mutterlaugen der Camphersäure kleine Mengen eines Tetranitrocamphers. Eine genaue Kenntniss dieser Reaktion und der dabei entstehenden Produkte verdanken wir den eingehenden Untersuchungen Kachler's¹⁾. Derselbe wies nach, dass sich bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure von spez. Gew. 1,377 salpetersaurer Campher von der Formel $2(C_{10}H_{16}O)N_2O_5$ bildet, der sich mit den Dämpfen verflüchtigt und in der Vorlage als aufschwimmendes Oel ansammelt. Derselbe zerfällt sehr leicht wieder in Campher und Salpetersäure. Beim Eindampfen der Mutterlaugen der Camphersäure bleibt ein saurer Syrup (Schwanert's Camphresinsäure) zurück, der nach langem Stehen grösstentheils krystallinisch erstarrt. Die gereinigten Krystalle erwiesen sich als eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_5$, die Kachler Camphoronsäure nannte; es lässt sich dieselbe auch direkt aus syrupöser Mutterlauge durch Ausfällen mit Chlorbaryum in ammoniakalischer Lösung als Barytsalz abscheiden. Schwanert's Camphresinsäure ist daher ein Gemenge von Camphoronsäure mit Camphersäure. Ausser der eben erwähnten Camphoronsäure isolirte Kachler noch einige weitere Säuren; werden nämlich die Mutterlaugen von der Gewinnung der Camphersäure so lange erhitzt, als noch rothe Dämpfe entweichen, so resultirt eine terpentinartige Masse, die bei drei oder sechsmonatlichem Stehen allmählig krystallinisch erstarrt. Durch Wasser lässt sich dieselbe in zwei Theile trennen; der im kalten Wasser unlösliche Theil enthält neben Camphersäure eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{10}N_2O_6$, die schon früher von Kullhem²⁾ durch Kochen von Camphersäuremutterlaugen mit concentrirter Salpetersäure dargestellt und Dinitrohephtilsäure genannt worden worden war, und ausserdem eine isomere Camphersäure, die Mesocamphersäure. Der im Wasser leicht lösliche Theil besteht hauptsächlich aus Camphoronsäure neben einer Säure von der Formel $C_9H_{14}O_6$, die Kachler Hydrooxycamphoronsäure nennt. Ausser den

1) Ann. chem. 159, 281 und 191, 143.

2) Ann. chem. 163, 231.

genannten Produkten wurden noch drei Säuren erhalten, die aber nicht näher beschrieben wurden.

Der Campher liefert demnach bei Einwirkung von Salpetersäure durch Aufnahme von drei Sauerstoffatomen als Hauptprodukt Camphersäure, aus der sich wahrscheinlich durch weitere Einwirkung des Oxydationsmittels kohlenstoffärmere Säuren bilden.

Bei der Einwirkung von Chromsäure soll nach den Versuchen von Ballo¹⁾ der Campher in Kohlensäure, Essigsäure und Adipinsäure zerfallen. Kachler²⁾ wiederholte Ballo's Versuche, fand jedoch als Oxydationsprodukte nur Camphoronsäure und Hydrooxycamphoronsäure. Er behauptet deshalb, dass Ballo die Hydrooxycamphoronsäure für Adipinsäure gehalten habe und erweist dieses auch durch die Zahlen der Analysen Ballo's³⁾. Höchst wahrscheinlich geht daher die Oxydation durch Chromsäure ebenso vor sich, wie durch Salpetersäure, nur wird die anfänglich gebildete Camphersäure durch die Chromsäure gleich zu kohlenstoffärmeren Säuren oxydirt.

Uebermangansäure bildet mit Campher ebenfalls Camphersäure.

Phosphorsäureanhydrit entzieht dem Campher die Elemente des Wassers, indem es ihn in Kohlenwasserstoffe hauptsächlich in Cymol überführt.

Phosphorpentasulfid wirkt ebenfalls fast nur wasserentziehend. Es reagirt dasselbe nach einer Untersuchung von Pott⁴⁾ schon bei gelindem Erwärmen mit Campher, bei stärkerem Erwärmen entweicht Schwefelwasserstoff und es resultirt ein Oel, das fast reines Cymol ist. Bei diesem Verfahren ist die Ausbeute an Cymol eine sehr gute. Flesch⁵⁾ untersuchte den Destillationsrückstand von vielen Operationen und isolirte daraus ein Thiophenol von der Formel $C_{10}H_{14}S$.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 12—1597.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 13. 487.

3) Trotzdem hält aber Ballo (Ber. d. d. chem. Ges. 14, 332) seine Ansicht aufrecht.

4) Ber. d. d. chem. Ges. 2, 121.

5) Ber. d. d. chem. Ges. 6, 478.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher wurde vielfach studiert; dieselbe findet schon in der Kälte unter Bildung von Chloriden statt; destillirt man das Gemenge langsam, so bilden sich nach Angabe von Louguinine und Lippmann¹⁾ Kohlenwasserstoffe und zwar hauptsächlich Cymol. Gerhardt²⁾ gewann bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher ein Chlorid von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Cl_2$, das durch Destillation unter Chlorwasserstoffabspaltung in ein Monochlorid $C_{10}H_{15}Cl$ übergeht. Nach Pfaunder³⁾ entsteht bei dem Zusammenmischen von gleichen Moleculgew. Phosphorchlorid und Campher ohne Salzsäureentwicklung eine breiartige Masse, die beim Erwärmen Chlorwasserstoff abgibt und bei 80° siedet. In Wasser gegossen scheidet sie Flocken ab, die bei 60° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}Cl$ besitzen. Wird hingegen ein Moleculgew. Campher mit zwei Moleculgew. Phosphorchlorid zusammengebracht, so bildet sich ein Dichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$, welches bei 70° schmilzt. Spitzer⁴⁾ nahm nun in neuerer Zeit die Untersuchung dieser Reaktion wieder auf und konstatirte, dass die Produkte, welche bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher gewonnen werden, von der Menge des angewandten Phosphorchlorids und hauptsächlich von der bei der Reaktion erhaltenen Temperatur beeinflusst werden. Wird die Reaktion unter Abkühlung ausgeführt, so tritt keine Salzsäure-Entwicklung auf und es entsteht beinahe in theoretischer Menge ein reines bei 155° schmelzendes Campherdichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$. Bei der Einwirkung gleicher Molecule Campher und Phosphorchlorid erhält Spitzer das Dichlorid gemischt mit Campher; bei einem grösseren Ueberschusse von Phosphorchlorid mischen sich höher chlorirte Produkte bei. Aus diesen Gründen wird die Existenz des obenerwähnten niedrigschmelzenden Dichlorides wie auch diejenige des Monochlo-

1) Ann. chem. Supl. 5, 260.

2) Traité de chim. org. III 694.

3) Ann. chem. 115, 29.

4) Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1818 und 13, 1046, und Ann. chem. 196, 259.

rides sehr zweifelhaft und ist anzunehmen, dass dieselben nur Gemenge waren. Auch durch Erhitzen des Bichlorides konnte von Spitzer ein Monochlorid nicht isoliert werden und ist deshalb das bei 155° schmelzende Dichlorid das einzig fassbare Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher.

Benzoychlorid wie auch Benzylchlorid und Zinkstaub wirken hauptsächlich wasserentziehend auf den Campher und es entstehen nach Tommasi ¹⁾ Kohlenwasserstoffe wie Toluol, ferner solche von der Formel $C_{10}H_{14}$ und $C_{10}H_{16}$ und auch noch andere bisher nicht näher untersuchte sauerstoffhaltige Körper.

Auch Benzoylchlorid und Chlorzink wirken nach meinen eigenen Versuchen nur wasserentziehend, indem sich dabei neben unverändertem Campher in geringer Menge eine harzige Masse bildete, die deutlich nach Kohlenwasserstoffen roch.

Wird Campher mit alkoholischem Schwefelammonium acht bis zehn Stunden erhitzt, so bildet sich nach einer Untersuchung von Schlebusch ²⁾ ein Körper von der Formel $C_{10}H_{12}S$.

Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge entsteht, wie zuerst Berthelot ³⁾ nachwies, Borneol neben einer Säure, über deren Eigenschaften und Zusammensetzung zwischen Berthelot und J. de Montgolfier einerseits und Kachler anderseits ein Streit entstand. Berthelot schrieb dieser Säure die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$ zu und nannte sie Camphinsäure. Kachler ⁴⁾ wies nun nach, dass Berthelots Camphinsäure ein Gemenge von Campholsäure mit einem sauren Harz sei. Trotzdem hielt Berthelot ⁵⁾ an der Existenz seiner Camphinsäure fest; er behauptet unter anderen Bedingungen gearbeitet zu haben, als Kachler, daher sei auch das Resultat seiner Untersuchung verschieden von demjenigen Kachlers, welcher übrigens die Camphin-

1) Bull. soc. chim. [2] 21, 400 und 531.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 3, 591.

3) Compt. rend. 47, 266.

4) Ann. chem. 164, 75.

5) Bull. soc. chim. [2] 17, 390.

säure wahrscheinlich auch unter den Händen gehabt habe, nur verunreinigt durch die oxydirende Wirkung der Luft. Für ihre Existenz tritt ebenfalls Montgolfier¹⁾ ein, der entgegen der Angabe Kachlers bei Destillation der nach Berthelots Methode dargestellten Camphinsäure mit Wasserdampf keine Spur von Campholsäure erhielt; anschliessend beschreibt auch Montgolfier die Eigenschaften der Camphinsäure näher und erhält dieselbe auch durch Einwirkung der Luft auf eine Lösung von Camphernaterium.

Metallisches Kalium mit einer Lösung von Campher in hochsiedendem Steinöl zusammengebracht löst sich auf und es bildet sich nach den Angaben von Malin²⁾ und Kachler³⁾ Campholsäure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2$ neben wenig Borneol.

Metallisches Natrium verhält sich theilweise anders; wird es nämlich in dünnen Scheiben zu einer Lösung von Campher in hochsiedendem Steinöl gegeben, so bilden sich, wie Baubigny⁴⁾ zuerst zeigte, Camphernatrium und Borneolnatrium. Leitet man dann in der Wärme Kohlensäure ein, so entsteht borneolkohlensaures- und campherkohlen-saures Natrium, von denen Ersteres durch Wasser in Borneol zersetzt wird, während Letzteres beständig ist. Nach Untersuchungen aus der neuesten Zeit aber scheint diese Reaktion nicht ganz nach Baubigny's Ansicht zu verlaufen und auch die Campherkohlen-säure nicht jene Struktur zu haben, die man ihr auf obiger Ansicht fussend, allgemein zuerkannte⁵⁾; ich werde später bei der Beschreibung der Campherkohlen-säure, wie auch derjenigen meiner eigenen Untersuchungen noch näher darauf eingehen.

Von naheliegenden Reaktionen, die schon vielfach theilweise auch von mir versucht wurden, aber negative Resultate gaben, will ich an dieser Stelle nur erwähnen, dass der

1) Bull. soc. chem. [2] 18, 114.

2) Ann. chem. 145, 201.

3) Ann. chem. 162, 259 und 164, 75.

4) Zeitschrift f. Chem. 1868, 647.

5) Vergl. diesbezüglich Kachler und Spitzer. Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1406.

Campher von Ammoniak, in welcher Form immer (selbst nicht mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak in Röhren auf 250° erhitzt) nicht angegriffen und auch weder durch Zink und Salz-Säure noch durch Natriumamalgam verändert werde.

Beim Verschmelzen mit Aetzkali verflüchtigt er sich grösstentheils und es resultirt nur eine ganz geringe Menge nicht krystallisirender niederer Fettsäuren.

Durch Cyankalium wie auch durch Cyankalium und gleich darauf folgendes sehr langsames Versetzen mit Salzsäure wird er gleichfalls nicht angegriffen.

Derivate.

Monochlorcampher $C_{10}H_{15}ClO$. Von Wheeler¹⁾ dargestellt und untersucht, bildet sich bei Behandlung des Camphers mit concentrirter unterchloriger Säure; der Campher verflüssigt sich hierbei unter Erwärmung und erstarrt hierauf bald wieder. Aus dem Reaktionsprodukt durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt stellt der Monochlorcampher ein weisses Krystallpulver von kampherähnlichem Geruche dar, das in Aether und Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich ist, bei 95° schmilzt und sich bei 200° zersetzt. Längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge auf 80° erwärmt wird er verändert und es fällt beim Verdünnen mit Wasser ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$, den Wheeler Oxycampher nennt.

Ein Dichlorcampher wurde in neuester Zeit von Cazeuueve²⁾ durch Einleiten von trockenem Chlorgas in eine Lösung von Campher in absolutem Alkohol dargestellt. Der Dichlorcampher setzt sich, wenn die Temperatur auf 80° bis 90° erhalten wird, als eine dicke Flüssigkeit mit Chloral gemengt ab. Durch Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren gewinnt man ihn in Prismen, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem sehr leicht löslich sind, bei 93° schmelzen, bei 150° sich unter Salzsäureent-

1) Ann. chem. 146, 43.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1083.

wicklung schwärzen, bei 263° kochen und campherähnlich riechen.

Ein Tetrachlorcampher $C_{10}H_{12}Cl_4O$ und ein Hexachlorcampher $C_{10}H_{10}Cl_6O$ wurde von Claus ¹⁾ durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Campher in Phosphorchlorür, ersterer als dickes halbfestes Oel, letzterer als wachsartige Masse erhalten.

Camphermonochlorid $C_{10}H_{15}Cl$ will Gerhardt ²⁾ als dickflüssiges Oel durch Erhitzen seines Dichlorides gewonnen haben. Nach Pfannndler ³⁾ soll durch Vermischen gleicher Aequivalente Campher und Phosphorchlorid unter Salzsäureabspaltung ein Monochlorid als krystallinische Substanz von campherähnlichem Geruch und einem Schmelzpunkt von 60° entstehen. Spitzer ⁴⁾, der die Reaktion genau untersuchte, konnte weder durch Erhitzen des Dichlorids noch bei Einhaltung der Versuchsbedingungen Pfannndler's ein Monochlorid erhalten, weshalb dessen Existenz sehr zweifelhaft ist.

Campherdichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$. Wird nach Spitzer (l. c.) zu der abgewogenen Menge Phosphorpentachlorid (im Verhältnisse von $1\frac{1}{3}$ Th. PCl_5 zu 1 Th. $C_{10}H_{16}O$), die sich in einem Kolben unter Eiskühlung befindet, der Campher in kleinen Portionen zugegeben, so entweichen nur sehr geringe Mengen Salzsäure und die Masse wird breiartig und dünnflüssig. Nachdem das Gemenge zwölf bis vierzehn Tage sich selbst überlassen wurde, wurde es in viel Eiswasser gegossen. Die ausgeschiedene weisse knetbare Masse wurde lange mit Wasser gewaschen, hierauf zwischen Papier ausgepresst und aus Aether umkrystallisirt. Das so erhaltene Dichlorid bildet rein einen in weissen federförmigen Nadeln krystallisirenden Körper von dem Schmelzpunkt 155°, der in Aether und Alkohol leicht löslich ist. Ein anderes etwa isomeres Produkt konnte Spitzer nicht isoliren, weshalb auch die Existenz des von Gerhardt (l. c.) wie auch des

1) Journ. f. pr. Chem. 25, 265.

2) Lehrbuch 3, 775.

3) Ann. chem. 115, 29.

4) Ann. chem. 196, 259 und Ber. d. d. chem. Ges. 13. 1046.

von Pfaundler dargestellten Dichlorids sehr in Frage gestellt wird und sind dieselben wahrscheinlich Gemenge.

Campherbromid (Bromadditionsprodukt) $C_{10}H_{16}OBr_2$. Laurent¹⁾, Swarts²⁾.

Mengt man eine gesättigte Lösung von Campher in Chloroform mit der äquivalenten Menge Brom, so scheidet sich nach einigen Stunden ein rothes krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}OBr_2$ ab, das an der Luft sich sehr schnell unter Entwicklung von Brom zersetzt. Beim Erhitzen desselben im geschlossenen Rohr auf 100° bildet sich Monobromcampher und Bromwasserstoff.

Monobromcampher $C_{10}H_{15}BrO$. Derselbe wurde untersucht von Perkin³⁾, Swarts⁴⁾, Montgolfier⁵⁾ R. Schiff⁶⁾, Kachler und Spitzer⁷⁾. Er bildet sich, wie oben erwähnt, beim Erhitzen des Bromadditionsproduktes in Röhren auf 100°, beim Destilliren von Campher mit Brom oder auch nach De Santos⁸⁾ beim Erhitzen von Bromcamphocarbon-säure mit Wasser. Er ist unlöslich im Wasser, leichtlöslich in Aether und Alkohol und krystallisirt daraus in harten, perlmutterglänzenden Prismen, die bei 76° schmelzen und bei 274° unzersetzt sieden. Mit Natriumamalgam wie auch durch alkoholisches Kali wird Campher zurückgebildet, kalte konzentrirte Schwefelsäure löst ihn unverändert. Beim Erhitzen auf dem Sandbade mit etwa 4 Th. Salpetersäure gibt der Monobromcampher Brom und Stickgas ab und es bildet sich neben Camphersäure Bromnitrocampher $C_{10}H_{14}BrNO_3$ als schön krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 104° bis 105°. Mit Phosphorpentachlorid reagirt der Bromcampher nicht; bei der Einwirkung von Brom entstehen je nach den Versuchsbedingungen zwei Dibromcampher. Wird Bromcampher mit Chlorzink auf 150°—160° erhitzt, so bildet sich

1) Berzelius, Jahresb. XXI. 353.

2) Instit. 1862, 63.

3) Ann. chem. Supl. 4, 124.

4) Jahresber. f. Chem. 1866, 622.

5) Bull. soc. chim. 23, 253.

6) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1406.

7) Monatsh. f. Chem. III, 205.

8) Ber. d. d. chem. Ges. 6, 1093.

ein Kohlenwasserstoff, der bei 137° siedet, die Zusammensetzung C_8H_{16} hat, durch Salpeterschwefelsäure in Trinitroparaxylol überführt wird, folglich ein Hexahydroparaxylol ist, neben einem Phenol $C_{10}H_{14}O$ (wahrscheinlich das flüssige Thymol Kekulé's).

Dibromcampher $C_{10}H_{14}Br_2O$ (Vergl. Kachler und Spitzer l. c.). 1) Den niedrig schmelzenden oder α -Dibromcampher erhält man, wenn man Bromcampher mit Brom im Verhältnisse von 1 Moleculgewicht $C_{10}H_{15}BrO$ zu 2 Atomgewicht Br in zugeschmolzenen Röhren durch sechs bis acht Stunden auf 120° erhitzt. Hierbei entsteht neben Bromwasserstoff ein brauner Syrup, der allmählig krystallinisch erstarrt. Umkrystallisirt bildet der α -Dibromcampher schöne grosse Krystalle, die in Alkohol, Aether, Petroläther etc. löslich sind, sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen, bei 61° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen sich zersetzen. Mit alkoholischem Kali wie auch mit Natriumamalgam gibt er Monobromcampher und Campher; Phosphor-pentachlorid wirkt nicht ein; durch Behandlung mit Natrium und Kohlensäure unter denselben Bedingungen wie bei der Synthese des Borneols entsteht nur Campherkohlendensäure, durch rauchende Salpetersäure ein stickstoff- und bromhaltiges Oel.

2) Hochschmelzender oder β -Dibromcampher wird gewonnen, wenn man Monobromcampher mit einem bedeutenden Ueberschuss von Brom (11 gr Monobromcampher mit 15 gr Brom in einer Röhre) in Röhren auf 120° — 130° erhitzt. Nach Abbrauchen des Bromwasserstoffs und Umkrystallisiren des dunklen Rückstands bildet der β -Dibromcampher derbe tafelförmige Krystalle, die im Wasser, kaltem Alkohol und Petroläther wenig, in kochendem Alkohol leichter löslich sind, bei 115° schmelzen, schwer sublimiren und mit Wasserdämpfen wenig flüchtig sind. Phosphor-chlorid wirkt nicht auf ihn ein; wird er mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erhitzt, so scheidet sich nach dem Ansäuern ein zwischen 160° und 230° siedendes terpen-
tinoelartig riechendes Oel ab. Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung bildet sich als ein bei 258° — 260° siedendes terpen-
tinoelartig riechendes Oel, ein Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$

während in saurer ätherischer Lösung Campher entsteht; durch rauchende Salpetersäure bildet sich Dibrommononitrocampher $C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$, der in farblosen Nadeln krystallisirt und bei 124° — 126° schmilzt.

Jodcampher $C_{10}H_{15}JO$ hat Haller¹⁾ durch Erwärmen von Jodecyan mit Natriumcampher in Benzollösung dargestellt.

Cyancampher $C_{10}H_{15}CNO$, ebenfalls von Haller²⁾ dargestellt, wird durch Einwirkung von Cyangas auf Natriumcampher gewonnen. Durch Lösen in Lauge und Ausfällen durch Säure gereinigt bildet er schwere weisse Prismen, die in Alkohol etc. leicht löslich sind und bei 127° schmelzen, bei 250° sieden. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° wird er in Kohlensäure, Ammoniak und Campher zerlegt. Seine Lösung in Alkohol zersetzt sich beim Stehen unter Abspaltung von Blausäure und Bildung von Camphersäure(?). Bei der Oxydation liefert er unter Blausäureentwicklung Camphersäure.

Nitrocampher. Bei der Einwirkung von rauchender so wie auch gewöhnlicher Salpetersäure in der Wärme entstehen nitrirte Campher und wurden unter andern ein 4fach nitrirter Campher (Schlebusch, Ber. d. d. chem. Ges. 3, 591), ferner ein salpetersaurer Campher (Kachler, Ann. chem. 159, 281) beschrieben, die sich aber sehr leicht zersetzen und deshalb auch nicht genau untersucht werden konnten. Als einziges gut charakterisirtes und richtiges Nitroderivat des Camphers ist der von Schiff (Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 1402, XIV, 538) aus Bromcampher dargestellte Nitrocampher $C_{10}H_{15}NO_2O$ aufzufassen. Erhitzt man nämlich Bromcampher durch mehrere Stunden auf dem Sandbad mit 4 Theilen Salpetersäure, so bildet sich, wie schon oben erwähnt, neben Camphersäure Bromnitrocampher, der bei 104° — 108° schmilzt, schön krystallisirt und sich weder in Säuren noch in Laugen löst; beim Erhitzen allein oder mit Schwefelsäure zersetzt er sich. Wird der Bromnitrocampher mit alkoholischer Kalilauge gemengt, so scheidet sich Bromkalium ab, und verdünnte

1) Compt. rend. 80, 695.

2) Compt. rend. 86, 843 und 93, 72.

Schwefelsäure fällt nach dem Entfernen des Alkohols und Versetzen mit Wasser den Nitrocampher als eine bei 83° schmelzende bröcklige gelbe Masse, die ausgesprochene Phenoleigenschaften besitzt. Derselbe Nitrocampher entsteht auch durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf die ätherische Lösung von Bromnitrocampher. Durch Salpetersäure wird der Nitrocampher zu Camphersäure, durch Salpeterschwefelsäure zu Camphersäureanhydrit oxydirt. Durch Erhitzen im Wasserdampfstrom bei Abschluss der Luft wird derselbe vollständig in Camphersäure, Camphersäureanhydrit und Ammoniak übergeführt. In kalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt gibt er Amidocampher $C_{10}H_{15}NH_2O$.

Durch Einwirkung von 1 Moleculgew. Brom auf 1 Moleculgew. Nitrocampherkalium bildet sich ein weisser, in Alkalien und Säuren unlöslicher, bei 94°—95° schmelzender Körper von der Zusammensetzung $C_{30}H_{43}N_3Br_2O_{14}$, der mit alkoholischem Kali wieder Nitrocampher zurück bildet. Chlor wirkt ähnlich auf Nitrocampherkalium, indem hiebei ein krystallisirbarer farbloser, bei 110° schmelzender Körper von der Zusammensetzung $C_{30}H_{43}N_3Cl_2O_{11}$ entsteht. In ueuester Zeit wurde von den Herren Kachler und Spitzer (Monatsh. f. Chem. III, 219) ein Dibrommononitrocampher durch Einwirkung von Salpetersäure auf β -Dibromcampher (vergl. diesen) erhalten.

Amidocampher $C_{10}H_{15}(NH_2)O$. R. Schiff (Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 1404, XIV, 1375). Wird die kalische Lösung des Nitrocamphers mit Natriumamalgam (5 %) behandelt, so scheidet sich der Amidocampher als ein dickes Oel auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, das bei 246,4° unzersetzt siedet und zu einer wachsartigen Masse erstarrt, einen durchdringend basischen Geruch hat und die Eigenschaften einer starken primären Base besitzt. Das Chlorhydrat und das Platindoppelsalz bilden schöne Krystalle. Der Amidocampher reducirt ferner warme Fehling'sche Lösung, wie auch Silber- und Quecksilbersalze sehr energisch, und zeigt überhaupt alle Reaktionen des Hydroxylamins. Mit salpetriger Säure in wässerigen Lösungen bildet er einen Oxycampher und Camphersäure. Bei längerem Stehen oder besser bei der Destillation der salzsauren Lösung des Amido-

camphers mit Wasserdämpfen bilden sich zwei stickstoffhaltige Körper. Es destillirt nämlich mit den Wasserdämpfen ein gelbes in langen Nadeln krystallisirendes Produkt, das in Säuren unlöslich ist, bei 160° schmilzt, die Zusammensetzung $C_{20}H_{31}NO_2$ hat und von Schiff Dicamphorilimid benannt wurde. Aus dem Rückstande fällt Kalilauge ein bald erstarrendes coniinähnlich riechendes Oel von deutlich basischen Eigenschaften und der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}N$, dem Schiff den Namen Camphimid gibt. Manchmal jedoch enthält die letztere Base noch 1 Molecul Wasser mehr, hat also die Formel $C_{10}H_{17}NO$, und ist daher isomer mit dem Amidocampher; Reagentien gegenüber verhalten sich jedoch beide Basen gleich. Löst man das salzsaure Salz in Eiswasser und setzt Kaliumnitrit zu, so entsteht ein Diazocampher.

Diazocampher $C_{10}H_{14}N_2O$ (Schiff, Ber. d. d. chem. Ges. XIV. 1375) Salzsaures Camphimid in 90—100 Theilen Eiswasser gelöst und mit einer eiskalten verdünnten Lösung von Kaliumnitrit in geringem Ueberschuss versetzt, wird diazotirt, und es scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure der aus Aether in grossen gelben Tafeln krystallisirende und bei 73°—74° schmelzende Diazokörper aus. Derselbe bildet mit Zinkstaub und Essigsäure Amidocampher und verliert auf 140° im Oelbade erhitzt unter Aufbrausen allen Stickstoff, indem sich ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ der Dehydrocampher bildet.

Dehydrocampher $C_{10}H_{14}O$ (Schiff, Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 1376). Er bildet sich durch das Erhitzen des Diazocamphers, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, krystallinisch, schmilzt bei 160° und hat einen sehr campherähnlichen Geruch. Er hat keine Phenoleigenschaft, ist unlöslich im Wasser, wird durch nascirenden Wasserstoff nicht angegriffen und gibt bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid ohne Salzsäureentwicklung ein bisher noch nicht näher untersuchtes Chlorid.

Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$. Von richtigen Oxycamphern, die durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms im Campher durch die Hydroxylgruppe entstehen, kennen wir der Bildungsweise nach 5 Isomere.

1. Den von Wheeler (Ann. Chem. 146, 73) durch längeres Erhitzen von Monchlorcampher $C_{10}H_{15}ClO$ mit alkoholischer Kalilauge und darauf folgendes Verdünnen mit Wasser erhaltenen, bei 137° schmelzenden, gut krystallisirenden und mit Wasserdämpfen flüchtigen Oxycampher.

2. Den von den Herren Kachler und Spitzer (Ann. Chem. 200, 358) durch Oxydation des Camphens $C_{10}H_{16}$ in sehr geringer Menge gewonnenen und sehr wenig untersuchten Körper von der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ und dem Schmelzpunkt 59° — 61° .

3. Das von den Herrn Schmiedeberg und Meyer (Zeitschr. f. physiol. Chem. III, 422) durch Spaltung der Camphoglycuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ mit verdünnter Schwefelsäure neben Glycuronsäure dargestellte Campherol von dem Schmelzpunkt 197° .

4. Ein Oxycampher bildet sich ferner, wie schon oben erwähnt, nach Schiff (Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 1404) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidocampher in wässriger Lösung. Derselbe löst sich leicht in Alkalien, wird durch Säuren aus der kalischen Lösung gefällt, krystallisirt gut, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und schmilzt bei 154° — 155° .

5. Ein fünftes Isomeres wurde in der letzten Zeit von den Herrn Kachler und Spitzer (Monatsh. f. Chem. III, 216) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf β -Dibromcampher folgendermassen dargestellt; wird β -Dibromcampher (15 gr) in Aether-alkoholischer Lösung mit (240 gm) Natriumamalgam am Rückflusskühler längere Zeit erwärmt, hierauf die alkoholische Lösung zur Trockene verdampft, die rückständige Salzmasse in Wasser aufgenommen, worin sie sich vollständig löst, so scheidet verdünnte Schwefelsäure aus der wässrigen Lösung ein farbloses dickflüssiges Oel ab, das sich in Alkalien löst, terpentinölartigen Geruch und brennenden Geschmack besitzt, bei 258° bis 260° unzersetzt siedet und die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ hat.

Oxyisocampher $C_{10}H_{16}O_2$ (bei Anführung meiner eigenen Versuche, wie auch in den Sitzungsber. der Akad. d. Wissenschaften in Wien 1881 März beschrieben), den vorigen ebenfalls isomer, ist aber als Derivat des Borneols aufzufassen,

dessen Hydroxylgruppe noch in ihm enthalten ist. Er wird in Form seines Acetylderivates durch Oxydation des Essigsäure-Borneoläthers mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung erhalten, ist in Alkalien, in viel Wasser, Alkohol etc. löslich, deutlich krystallinisch, besitzt einen angenehmen schwach vanilleähnlichen Geruch, sublimirt leicht und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 248° — 249° .

Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$. Dieselbe wurde zuerst von Delalande ¹⁾ durch Oxydation von Campherdampf mit Kalikalk, der auf 300° — 400° erhitzt war, dargestellt. Nach diesem Verfahren ist jedoch die Ausbeute eine höchst unsichere; bedeutend bessere und sicherere Resultate liefert die von Malin ²⁾ angegebene und von Kachler in seiner eingehenden Untersuchung der Campholsäure ³⁾ genau beschriebene und theilweise verbesserte Methode, wonach eine siedende Lösung von Campher in Steinöl mit metallischem Kalium behandelt wird. Fünfzig Gramm Campher in hundert bis hundertzwanzig Gramm Steinöl vom Siedepunkt 130° gelöst werden unter Rückfluss erhitzt und hierauf erbsengrosse Stücke Kalium eingetragen so lange sich dieselben noch rasch lösen; hierauf lässt man das Gemenge abkühlen und giesst dann das Flüssige von der Salzmasse, die aus Campherkalium, Borneolkalium und campholsaurem Kalium besteht, ab. Die Salzmasse wird hierauf mit Wasser zerrieben, der ausgeschiedene Campher und Borneol abfiltrirt und die Campholsäure als flockige weiche Masse durch Schwefelsäure abgeschieden. Die Ausbeute beträgt zwanzig bis zwei und zwanzig Prozent des Camphers. Die Campholsäure durch Destillation und Umkrystallisiren gereinigt bildet weisse weiche Plättchen, die bei 95° schmelzen, mit Wasserdämpfen flüchtig sind, bei 250° unzersetzt sieden, und von kochender Salpetersäure langsam zu Camphersäure oxydirt werden; sie ist einbasisch; mit Brom in Röhren erhitzt gibt sie Oxycamphersäureanhydrit, mit Phosphorpentachlorid ein Chlorid $C_{10}H_{17}OCl$; bei der trockenen Destillation mit Natronkalk

1) Ann. chem. 38, 337.

2) Ann. chem. 145, 201.

3) Ann. chem. 162, 259.

bildet sich ein Kohlenwasserstoff C_9H_{16} , das Campholen. Nach einer Angabe von J. de Montgolfier¹⁾ erhält man Campholsäure auch durch Erhitzen von Natriumcampher auf 240° ; dieselbe schmilzt dieser Angabe gemäss bei 105° und destillirt bei 253° .

Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$ (Vergl. bezüglich ihrer Bildung pag. 21.) Sie stellt nach Montgolfier eine mehr oder weniger gefärbte Masse dar, die ein nicht krystallisirendes pulverförmiges Kupfersalz von der Formel $(C_{10}H_{15}O_2)_2Cu$ bildet und durch Kaliumpermanganat zu Oxycamphinsäure $C_{10}H_{16}O_3$ dann weiter zu Camphersäure und Essigsäure oxydirt wird.

Camphen $C_{10}H_{16}$ ²⁾ bildet sich neben Hydrocamphen hauptsächlich durch Einwirkung von Natrium auf Campherdichlorid oder beim Erwärmen von Borneolchlorid mit Wasser. Dieses Camphen wurde von verschiedenen Forschern auf verschiedene Weise dargestellt und beschrieben, so von Montgolfier³⁾ durch Einwirkung von Natrium auf geschmolzenes Campherdichlorid, von V. Meyer und Spitzer und V. Meyer und Petri⁴⁾ durch Einwirkung von Jodaethyl und Natrium auf ein Campherchlorid $C_{10}H_{15}Cl$ (?) (zuerst als Aeterpen beschrieben), von Spitzer allein⁵⁾, von Kachler⁶⁾ durch Erwärmen von Borneolchlorid und Wasser und endlich von mir⁷⁾ durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Borneol; die genaue Kenntniss dieses für die Chemie des Camphers so wichtigen Kohlenwasserstoffs verdanken wir der eingehenden Untersuchung der Herren Kachler und Spitzer⁸⁾. Das

1) Ann. chim. phys. [5] 14, 5.

2) Es ist hier im Gegensatz zu der grossen Klasse der Camphene $C_{10}H_{16}$ nur der aus den Campherchloriden sich bildende und als Grundkohlenwasserstoff des Camphers und seiner Derivate aufzufassende Kohlenwasserstoff in's Auge gefasst.

3) Compt. rend. 85, 286.

4) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 879 und 10, 990.

5) Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1084 und 11, 363 und 1815.

6) Ann. chem. 197, 86.

7) Siehe unten wie auch Sitzungsber. d. k. Akad. der Wissensch. Wien Märzh. 1881.

8) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien, Julih. 1879.

Camphen durch Abpressen und Destilliren gereinigt bildet eine weisse campherähnlich riechende Krystallmasse, die bei 51° — 52° schmilzt, sehr leicht, ja schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt und bei 160° — 161° siedet. Wird es aus Campherdichlorid und Natrium dargestellt, so enthält es immer den gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ beigemengt, von dem es nur durch die Ueberführung in das Chlorhydrat getrennt werden kann. Beim Sättigen der ätherischen Lösung des Camphens mit Salzsäure entsteht das Chlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$, das dieselben Eigenschaften, wie das Borneolchlorid besitzt, bei 156° — 157° schmilzt, beim Erhitzen mit Wasser wieder Camphen zurückbildet, beim Erhitzen mit essigsauerm Silber in Essigsäure-Borneoläther übergeführt wird, mit verdünnten Säuren im geschlossenen Rohre auf 110° längere Zeit erhitzt Borneol bildet und durch Oxydation in Campher übergeht. Obengenannte Forscher fassen die Resultate ihrer diesbezüglichen Untersuchung in folgenden Punkten zusammen: 1) die aus Campher und Borneol erhaltenen Camphene $C_{10}H_{16}$ sind identisch; 2) die daraus gewonnenen Verbindungen $C_{10}H_{16}HCl$ sind sowohl untereinander als auch mit Borneolchlorid identisch; 3) durch Anlagerung der Elemente des Wassers zu Camphen entsteht Borneol; 3) der Campher kann als ein Additionsprodukt von Camphen und Sauerstoff aufgefasst werden; 5) das Camphen erweist sich daher als ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, der den eigentlichen Kern der Körper aus der Camphergruppe bildet.

Hydrocamphen $C_{10}H_{18}$. Wie oben erwähnt, ist dem aus Campherdichlorid und Natrium dargestellten Camphen stets ein höher schmelzender Kohlenwasserstoff beigemengt, dessen Trennung aber sehr schwierig ist. Durch oft wiederholte abwechselnde Einwirkung von Salzsäure und Natrium auf Camphen gelang es den Herren Kachler und Spitzer ¹⁾ dasselbe in den höher schmelzenden gesättigten Kohlenwasserstoff das Hydrocamphen zu überführen. Wird nämlich Borneolchlorid in hochsiedendem Benzol gelöst und unter Rück-

1) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Julih. 1880.

fluss längere Zeit mit Natrium in berechneter Menge gekocht, so verwandelt sich das Metall rasch und ohne Gasentwicklung in eine Salzmasse, die abfiltrirt wird; das Filtrat wird mit wasserfreiem und mit Salzsäure gesättigten Aether gemengt, der Aether abdestillirt und von neuem mit der Hälfte der zuerst angewandten Menge Natrium behandelt. Nach etwa sechsmaliger Wiederholung dieser Operation ist nur mehr eine sehr geringe Menge Camphen vorhanden, von welcher das Hydrocamphen durch vorsichtiges Sublimiren getrennt werden kann. Das Hydrocamphen ist ein harter, spröder, krystallinischer Körper von auffallend grosser Flüchtigkeit, da es schon bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen Gefässen zu sternförmig gruppirten Krystallaggregaten sublimirt, von schwacharomatischem Geruch mit einem Schmelzpunkt von 152° und einem Siedepunkt von 157° — 158° . (Wegen der riesigen Sublimationsfähigkeit nicht genau bestimmbar.) Es zeichnet sich ausserdem durch sehr grosse Beständigkeit selbst gegen sehr energisch wirkende Agentien aus, da es weder von Chromsäure, noch von Salpetersäure in allen Concentrationen, noch von concentrirter Schwefelsäure und von Phosphorsäureanhydrit bei 180° in geschlossenem Rohr angegriffen wird.

Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$. Sie bildet sich stets bei der Oxydation des Camphers und seiner Derivate. Jedoch erhält man durch Chromsäure, wie durch Uebermangansäure schlechte Ausbeuten, da sie durch diese Oxydationsmittel selbst leicht angegriffen wird, während sie gegen Salpetersäure widerstandsfähiger ist und daher am vortheilhaftesten durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Campher dargestellt wird. Gute Ausbeute erzielt man wenn man nach Angabe von Wreden ¹⁾ folgendermassen verfährt. 150 gr Campher werden in 2 Liter Salpetersäure von spez. Gew. 1,27 gelöst und in enghalsigen Setzkolben mit gut eingeschliffenem langen Rückflussrohr in lebhaft siedendem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Dämpfe im Kühlrohr nur schwach gefärbt erscheinen, was nach circa fünfzigstündigem Erhitzen einzutreten pflegt. Es

1) Ann. chem. 163, 323.

werden auf diese Weise bis zu 45—53 pct des angewandten Camphers an Camphersäure erhalten. Die Camphersäure krystallisirt in grossen Blättern oder Säulen, löst sich in Wasser wie auch in allen andern Lösungsmitteln, schmilzt bei 187° und verwandelt sich bei weiterem Erhitzen in das Anhydrit. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet neutrale und saure krystallisirende Salze ¹⁾. Mit Alkohol und Schwefelsäure destillirt bildet sie den Monoäthyläther, der syrupartig ist und sowohl für sich destillirt als auch beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in Camphersäureanhydrit und neutralen Aether zerfällt. Letzterer ist ein gelbliches Oel, das in Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlöslich ist, unangenehm riecht und bei 287° siedet. Beide Aether wurden von Malaguti ²⁾ dargestellt und beschrieben. Durch Erhitzen der Camphersäure über ihren Schmelzpunkt, wie auch durch Einwirkung wasserentziehender Mittel geht die Camphersäure in das Anhydrit über.

Das Camphersäureanhydrit $C_{10}H_{16}O_3$ krystallisirt und sublimirt leicht in langen glänzenden Prismen, ist unzersetzt löslich in viel Wasser, in Alkohol und Aether; bei anhaltendem Kochen mit Wasser, noch rascher mit wässrigen Alkalien geht es in das Hydrat resp. Salz des Hydrates über; es schmilzt bei 217° und siedet unzersetzt bei 270° . Durch Erhitzen mit Wasser, Salzsäure, Jodwasserstoffsäure werden isomere Camphersäuren erhalten, die aber hauptsächlich in ihren optischen und physikalischen, beinahe gar nicht in ihrem chemischen Verhalten differiren, weshalb ich hier nicht näher darauf eingehen will. Bei der trockenen Destillation der Camphersäure mit Natronkalk, so wie bei der Destillation des Kalksalzes wird nach Angabe von V. Meyer ³⁾ zuerst das Anhydrit gebildet, dieses zerfällt dann weiter in Phoron $C_9H_{14}O$ und Kohlensäure. Bei der Destillation des Kupfersalzes bildet sich nach Moitessier ⁴⁾ Camphersäureanhydrit

1) Vergl. diesbez. neues Handwörterb. d. Chemie von v. Fehling p. 381.

2) Ann. chim. pharm. [2] 64, 152 und 70, 360.

3) Ber. d. d. chem. Ges. 3, 111.

4) Proces verb. l'Acad. sc. et. lett. de Montpellier. 5, 341.

und ein Kohlenwasserstoff C_8H_{14} , der bei 105° siedet und Salzsäure addirt. Wird sowohl Camphersäure, als auch das Anhydrit mit Brom in geschmolzenen Röhren erhitzt, so entstehen gemäss einer Untersuchung Wredens¹⁾ die Additionsprodukte $C_{10}H_{15}O_4Br_2$ resp. $C_{10}H_{14}O_3Br_2$ die beim Erkalten der Röhren in rubinrothen langen Krystallen anschliessen und sich sehr leicht in Camphersäure resp. Anhydrit und Brom zersetzen. Werden diese Additionsprodukte oder direkt die Camphersäure mit einem Ueberschuss von Brom in Röhren bei zeitweiligem Oeffnen behufs Verhütung von Explosionen auf 115° längere Zeit erhitzt, so bildet sich unter Bromwasserstoffentwicklung Bromcamphersäureanhydrit $C_{10}H_{13}BrO_3$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kurzen weissen Nadeln, verändert sich nicht bei Einwirkung von Phosphorperchlorid, spaltet aber leicht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol Bromwasserstoff ab und geht dabei in Oxycamphersäureanhydrit oder Camphansäure $C_{10}H_{14}O_4$ über, welche auch durch Erhitzen von Campholsäure mit Brom (Vergl. diese) und bei der Oxydation von Oxyisocampher (Vergl. nachfolgende eigene Untersuchung) gewonnen wird. Das Oxyanhydrit schmilzt bei 201° , bei längerem Erhitzen auf 200° zersetzt es sich allmählig; es ist eine einbasische Säure, im Wasser, Alkohol und Aether löslich, krystallisirt in federförmigen salmiakähnlichen Krystallen und bildet krystallisirende Salze und Aether. Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes, bei Einwirkung von Wasser bei 180° , so wie von Jodwasserstoffsäure bei 150° liefert das Oxyanhydrit einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} , der bei 119° siedet und aus der Luft unter Bräunung Sauerstoff aufnimmt. Wird Bromcamphersäureanhydrit mit starker Ammoniakflüssigkeit auf 150° erhitzt, so bildet sich nach Wreden (l. c.) Amidocamphersäureanhydrit, das bei 208° schmilzt und beim Kochen mit 10-prozentiger Kalilauge leicht in Amidocamphersäure $C_{10}H_{15}(NH_2)O_4$ übergeht. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Wasser, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 160° und gibt gutkrystallisirende Salze.

1) Ann. chem. 163, 330.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure verwandelt die Camphersäure beim Erhitzen in Röhren in eine inaktive isomere Säure, die Mesocamphersäure, welche von Wreden (l. c.) und von Jungfleisch ¹⁾ beschrieben ist und betreffs ihrer chemischen Eigenschaften nur sehr wenig von der gewöhnlichen Camphersäure abweicht. Bei lange dauernder Einwirkung einer sehr concentrirten Salzsäure entstehen endlich Kohlenwasserstoffe, die später bei der Beschreibung der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure näher besprochen werden.

Jodwasserstoffsäure wandelt bei nicht zu lange dauernder Einwirkung die Camphersäure in Mesocamphersäure um; wird die Camphersäure längere Zeit mit einer concentrirten Säure digerirt, so wird sie zu Kohlenwasserstoffen reducirt, betreffs deren Natur und Zusammensetzung mehrere divergirende Angaben vorliegen. Die ersten diesbezüglichen Versuche wurden von Weyl ²⁾ angestellt, indem er Camphersäure mit wässriger Jodwasserstoffsäure auf 200° erhitzte. Es bildete sich hierbei unter Kohlensäureabspaltung ein Oel, dem Weyl die Formel C_9H_{18} zuschreibt, das bei 115°—118° siedet, von Brom nicht, von Oxydationsmitteln erst nach lange dauernder Einwirkung angegriffen wird. Berthelot ³⁾ liess ebenfalls rauchende Jodwasserstoffsäure (60 Th.) auf Camphersäure (1 Th.) bei 270° einwirken; er erhielt hierbei Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff in dem Verhältniss, dass 1 Moleculgew. Camphersäure 3 Atomgew. Wasserstoff aufgenommen haben muss. Der Kohlenwasserstoff hat nach seiner Angabe die Formel C_8H_{18} , siedet bei 118°—120° und widersteht vollkommen der Einwirkung concentrirter Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure, und Broms in der Kälte. Zu andern Resultaten kommt Wreden ⁴⁾, der, wenn er je 4 grm Camphersäure mit 8 cbm Jodwasserstoffsäure durch 8 Stunden auf 200° erhitzte und während dieser Zeit die gebildete Kohlensäure und Kohlenoxyd ent-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 6. 680.

2) Ber. d. d. chem. Ges. I, 94.

3) Bull, soc. chim. [2] 11, 98.

4) Ann. chem. 163, 323.

weichen liess, dann das resultirende jodhaltige Oel über Kalk destillirte und mit Natrium behandelte, einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_8H_{14} erhielt. Bei weiterer Behandlung des jodhaltigen Oels mit Jodwasserstoffsäure entstand der Kohlenwasserstoff C_8H_{16} von dem Siedepunkt 116° — 120° , während er zu dem Grenzkohlenwasserstoff C_8H_{18} nicht gelangen konnte. Diesen Resultaten gegenüber hielt aber Berthelot ¹⁾ an der Existenz des Kohlenwasserstoffs C_8H_{18} fest und behauptete, Wreden hätte unter andern Bedingungen gearbeitet. Als Wreden ²⁾ aber hierauf genau nach der Angabe Berthelots verfuhr, konnte er trotzdem nur zu dem Kohlenwasserstoff C_8H_{16} gelangen, von welchem er noch nachwies, dass sich derselbe durch Salpetersäure in Trinitroisoxylol verwandle, mit Schwefelsäure eine Sulfosäure gebe, folglich ein Hexahydroisoxylol sei.

Schwefelsäure, concentrirte englische beim Erwärmen, wie auch rauchende wandeln die Camphersäure zuerst in Mesocamphersäure, bei längerer Einwirkung in Sulfocamphylsäure $C_9H_{16}SO_6$ um. Dieselbe wurde zuerst von Walter ³⁾ dargestellt, später von Kachler ⁴⁾ genau untersucht. Sie bildet sich unter Entwicklung von Kohlenoxyd bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrit oder von englischer bei 60° neben Mesocamphersäure, die durch Aether aus dem Reactionsprodukt entfernt werden kann. Die Sulfocamphylsäure ist, wie schon aus der Zusammensetzung ersichtlich wird, keine richtige Sulfosäure der Camphersäure, da letztere bei der Reaction nicht nur Wasserstoff gegen die SO_3H -gruppe austauscht, sondern sich auch gleichzeitig Kohlenoxyd abspaltet. Die Sulfocamphylsäure, durch Ueberführung in das Bleisalz und Herausfällen durch Schwefelwasserstoff gereinigt, liefert gut ausgebildete kaum gefärbte Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, 2 Mol. Krystallwasser enthalten, als solche bei 165° schmelzen und sich hierbei zersetzen. Sie ist zweibasisch, bildet gut

1) Bull. soc. chim. [2] 26, 146.

2) Ann. chem. 187, 153.

3) Ann. chem. phis. [3] 9, 177.

4) Ann. chem. 169, 178.

krystallisirende Salze, wird von Salpetersäure rasch unter Bildung einer Säure von der wahrscheinlichen Zusammensetzung einer Sulfopimelinsäure angegriffen und bildet mit Aetzkali geschmolzen einen nicht näher untersuchten schön krystallisirten Körper von der Formel $C_9H_{12}O_2$, der schwachsaure Eigenschaften besitzt.

Durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure wie auch Chromsäure wird die Camphersäure und zwar bei der Einwirkung der Ersteren langsamer und nur theilweise, bei der der Letztern rascher und vollständiger in Kohlenstoffärmern Säuren, die in folgendem näher beschrieben werden, übergeführt ¹⁾.

Phosphorsäureanhydrit reagirt in der Wärme nach Angabe Walters ²⁾ unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und einem Kohlenwasserstoff, dem er die Formel $C_{10}H_{16}$ zuschreibt und der ein gelblich gefärbtes Oel von unangenehmem Geruch darstellt. Gille ³⁾ erhielt bei Behandlung der Camphersäure mit syrupdicker Phosphorsäure bei 195° neben Kohlensäure und Kohlenoxyd ein helles nach Terpentinöl riechendes und ein dunkles aromatisch riechendes Oel, von denen dem Ersteren die Formel C_9H_{16} , dem Letzteren C_6H_{10} zukommen soll. Wreden ⁴⁾ behauptet aber, dass diese Kohlenwasserstoffe die Formeln C_8H_{14} und C_8H_{16} besitzen und nichts anderes als Tetra- und Hexa-Hydroisoxylol seien.

Phosphorpentachlorid wirkt in der Kälte nur wasserentziehend, in der Wärme chlorirend. 2 Moleculgew. PCl_5 und 1 Moleculgew. Camphersäure 8—10 Stunden auf 100° erhitzt liefern nach Moitessier ⁵⁾ Salzsäure, Phosphoroxychlorür und eine gelbe durchdringend riechende Flüssigkeit, die Moitessier Chlorcamphoryl $C_{10}H_{14}O_2Cl_2$ nennt, welches sich leicht mit Wasser in Camphersäure und Salzsäure zersetzt und bei 200° in Camphersäureanhydrit, Salzsäure und in ein

1) Vergl. diesbezügl. Kachler Ber. d. d. chem. Ges. 13 487.

2) Ann. chim. phys. [2] 75, 212.

3) Inauguraldissertation. Göttingen 1872.

4) Ann. chem. 163, 327 Anmkg.

5) Compt. rend. 52, 871.

nach Citronen riechendes Oel übergeht. Mit kohlensaurem Ammoniak oder mit Ammoniakgas bildet das Chlorcamphoryl Camphoramid von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}N_2O_4(?)$

Werden je 15—20 grm Camphersäure mit Aetzkali verschmolzen, so erhält man gemäss den Untersuchungen von Hlasiwetz und Grabowsky¹⁾ und von Kachler²⁾ neben Fettsäuren (Buttersäure und Valeriansäure) Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrit der Camphersäure in alkoholischer Lösung entsteht das Ammonsalz, der Camphoraminsäure, die durch Salzsäure leicht abscheidbar ist. Dieselbe ist einbasisch; hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO_3$ und bildet gut charakterisirte Salze. Sie wurde untersucht von Malaguti³⁾, Laurent⁴⁾ und Schlebusch⁵⁾. Das camphoraminsaure Ammon ist das einzig fassbare Reactionsprodukt trotz vielfach angestellter Versuche, das Amid und Nitril der Camphersäure zu erhalten⁶⁾. Nach der letzten Angabe liefert camphoraminsaures Ammon bei der Destillation mit Chlorzink dieselben Kohlenwasserstoffe wie die Camphersäure und zwar hauptsächlich C_8H_{14} , den Ballo Campholen nennt.

Natriumamalgam in saurer und alkalischer Lösung, wie auch Zink und Salzsäure wirken auf Camphersäure nicht ein.

Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5$. Sie entsteht, wie schon erwähnt, neben der Camphersäure bei der Oxydation des Camphers und der Campholsäure, und wurde zuerst von Kachler⁷⁾ aus den zum Syrup abgedampften Mutterlaugen der Camphersäure isolirt und beschrieben. Durch öfteres Abpressen gereinigt bildet sie weisse mikroskopische Nadeln, ist sehr leicht löslich im Wasser, Alkohol und Aether, gibt gut krystallisirende Salze, schmilzt bei 110° — 115 (Nach

1) Ann. chem. 145, 205.

2) Ann. chem. 169, 168.

3) Ann. chim. phys. [2] 64, 162.

4) Ann. chem. 60, 326.

5) Ber. d. d. chem. Ges. III, 591.

6) Vergl. Ballo, Ber. d. d. chem. Ges. XII, 324.

7) Ann. chem. 159, 281.

Kissling bei 137°), höher erhitzt verflüchtigt sie sich unter Verbreitung saurer Dämpfe und lässt sich unter Zurücklassung eines unbedeutenden Rückstandes destilliren; sie ist eine dreiatomige zweibasische Säure. Bei der Destillation des Kalksalzes mit Aetzkalk erhält man ein dünnflüssiges Oel, das bei 110°—115° siedet, die Zusammensetzung $C_7H_{12}O$ besitzt und sich wie ein Keton verhält. Erhitzt man die Camphoronsäure (1 Mol.) mit Brom (2 Mol.) auf 130°, so entwickelt sich Bromwasserstoff und aus dem Reaktionsprodukt krystallisirt eine bromfreie Säure, die Oxycamphoronsäure, welche gut krystallisirende Salze bildet und die Zusammensetzung $C_9H_{12}O_6$ besitzt. Beim Schmelzen der Camphoronsäure mit Kalihydrat bekam Kissling¹⁾ Essigsäure, Kohlensäure und Isobuttersäure. Hjelt²⁾ untersuchte die Einwirkung von Ammoniak auf die Aether der Camphoronsäure und erhielt aus dem Monoäther ein Amid von der Formel $C_9H_{16}N_2O_4 + C_2H_6O$, welches er für ein Amidoamid hält, aus dem Diaethyläther ein Amid $C_9H_{14}N_2O_4$, das viel beständiger ist als ersteres.

Hydroxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$. Sie wurde von Kachler³⁾ aus dem in kaltem Wasser löslichen Theil der eingedampften Mutterlaugen der Camphersäure isolirt. Von den andern Säuren durch das Kupfersalz getrennt und daraus durch Schwefelwasserstoff abgeschieden gibt sie nadelförmige, durchsichtige Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind und bei 164,5° schmelzen; sie bildet ein, zwei, und dreibasische Salze; mit Brom auf 120°—125° erhitzt liefert sie eine der Oxycamphoronsäure isomere Säure.

Dinitroheptylsäure $C_6H_{10}N_2O_6$. Dieselbe wurde zuerst von Kullhem⁴⁾ durch Behandlung der Camphersäure Mutterlaugen mit starker Salpetersäure, später von Kachler⁵⁾ aus dem in kaltem Wasser unlöslichen Theil der eingedampften Mutterlaugen isolirt und beschrieben. Von der Camphersäure

1) Inaug.-Dissertation. Würzburg 1878.

2) Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 796.

3) Ann. chem. 195, 147.

4) Ann. chem. 163, 231.

5) Ann. chem. 191, 155.

durch fraktionirte Krystallisation getrennt bildet sie glänzende Borsäure ähnliche Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind, bei 215° schmelzen, in Probirröhrchen rasch erhitzt unter Feuererscheinung und dumpfem Knall verpuffen und bei vorsichtiger Destillation sich nur theilweise zersetzen. Mit Natriumamalgam in alkoholischer und in wässriger Lösung entsteht Mononitroheptylsäure $C_9H_{11}NO_4$; mit Zinn und Salzsäure verwandelt sie sich in Methyl-Isopropylketon, Ammoniak, Hydroxylamin und Kohlensäure, mit starken Basen gekocht gibt sie ebenfalls Methyl-Isopropylketon und Kohlensäure, statt Ammoniak aber salpetrige Säure.

Campherkohlenensäure $C_{22}H_{32}O_6$. Sie wurde zuerst von Baubigny¹⁾ gewonnen und beschrieben; neuerdings wurde sie von Kachler und Spitzer²⁾ genau untersucht. Sie bildet sich neben Borneolkohlenensäure als Natriumsalz, wenn eine Campherlösung mit Natrium und Kohlensäure behandelt wird; bei Zusatz von Wasser zerlegt sich das Borneolkohlensaure Salz rasch unter Abscheidung von Borneol, während das campherkohlensaure Natron in Lösung bleibt. Durch Ansäuern und nachheriges Ausschütteln mit Aether bleibt die Campherkohlenensäure nach dem Abdestilliren desselben als ein gelblicher Syrup zurück, der alsbald krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt bildet sie lange weisse seidenglänzende Nadeln, die bei 123° — 124° schmelzen; durch concentrirte Schwefelsäure so wie durch Salpetersäure wird sie in Camphersäure umgewandelt. Mit Acetylchlorid gekocht bildet sich ein gutkrystallisirender, bei 195° — 196° schmelzender Körper von der Zusammensetzung $C_{22}H_{28}O_4$, der schwachsaure Eigenschaften besitzt. Mit Phosphorsäureanhydrit entsteht ein Körper $C_{22}H_{30}O_5$; mit Phosphorpentachlorid wird die Campherkohlenensäure in ein sauerstofffreies Chlorid von der Formel $C_{22}H_{28}Cl_8$ übergeführt, das schön krystallisirt, bei 45° schmilzt und bei höherer Temperatur sich zersetzt. Wegen dieses eigenthümlichen Verhaltens gegen Acetylchlorid und Phosphorchlorid

1) Zeitschrift f. Chem. 1868. 481 und 647.

2) Monatsh. f. Chem. 1881, 233.

glauben obengenannte Forscher, dass die Campherkohlenensäure wahrscheinlich weder ein Hydroxyl noch eine Carboxylgruppe besitzt.

Borneol $C_{10}H_{17}OH$. Der Borneo-Campher findet sich fertig gebildet in den Markhöhlungen von *Dryobalanops camphora*, eines in Borneo und Sumatra wachsenden Baumes, wie auch im ätherischen Oel der Baldrianwurzel und des Rosmarins. Künstliches Borneol erzeugten Berthelot und Buignet¹⁾ aus Bernstein, Jeanjean²⁾ aus dem Krappfuselöl, Berthelot³⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Campher bei 180° und endlich Baubigny⁴⁾ durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäuren auf Campher in einer Lösung von hochsiedendem Toluol. Diese von Baubigny herrührende und von Kachler in seiner eingehenden Untersuchung des Borneocamphers⁵⁾ genau beschrieben und etwas modificirte Methode ist die einzige, welche gute Ausbeute liefert und zur Bereitung grösserer Mengen geeignet ist. Auf die nähere Beschreibung dieser Methode werde ich bei der Aufführung meiner Versuche über die Oxydation des Essigsäureborneoläthers, wozu ich mir eine grössere Menge Borneol darstellen musste, eingehen. Das Borneol krystallisirt in Prismen oder Octaedern, sublimirt sehr leicht in sechsseitigen Blättchen, hat einen an Campher erinnernden, jedoch in ganz reinem Zustande bedeutend angenehmeren Geruch, ist leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., schwer in Wasser, schmilzt bei $197,5^{\circ}$ — 198° , erstarrt wieder bei 195° und siedet unzersetzt bei 212° . Seinem chemischen Verhalten nach ist es als ein richtiger Alkohol und zwar wahrscheinlich als ein secundärer aufzufassen⁶⁾. Durch Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure entstehen dieselben Produkte wie beim Campher. Durch alle Oxyda-

1) Ann. chem. 114, 244.

2) Ann. chem. 101, 94.

3) Ann. chim. phys. [3] 56, 51.

4) Zeitsch. f. Chem. 1868, 647.

5) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien Juliheft 1878.

6) Menschutkin (Journ. d. russ. Ges. XIII, 570) glaubt, dass das Borneol wegen der grossen Anfangsgeschwindigkeit bei der Bildung des Essigäthers als primärer Alkohol aufzufassen sei.

tionsmittel wird es leicht in gewöhnlichen Campher resp. bei längerer Einwirkung in Camphersäure übergeführt. Phosphorpentachlorid wirkt sehr energisch auf Borneol ein und es entstehen bei höherer Temperatur ölige Produkte; wird aber das Pentachlorid portionenweise in sehr gut gekühltes Borneol eingetragen, so bildet sich Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ als wachsartige Masse, die nach dem Reinigen in salmiakähnlichen Krystallen krystallisirt. (Kachler l. c.) Dasselbe Chlorid bekommt man nach Berthelot¹⁾ beim Erhitzen von Borneol mit rauchender Salzsäure auf 100° . Das Borneolchlorid schmilzt unter Zersetzung bei 157° , beim Erwärmen mit Wasser zersetzt es sich in Salzsäure und Camphen.

Durch Bromwasserstoffsäure wird das Borneol in das Bromid $C_{10}H_{17}Br$ übergeführt, das ein dem Chlorid sehr ähnlicher Körper ist und bei 74° — 75° schmilzt. (Kachler l. c.) Wird Borneol mit Essigsäureanhydrit²⁾ oder mit Acetylchlorid (Vergl. unten) digerirt, so entsteht der Essigäther als eine angenehm richende Flüssigkeit, die bei 221° — 223° siedet und bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung Acetyloxyisocampher liefert. Beim Erhitzen von Borneol mit Benzoessäure und mit Stearinsäure entsteht das Benzoat und Stearat. Wird Borneol in Benzol gelöst und unter Erwärmung Natrium eingetragen, (auf 3 gr Borneol 0,5 gr Natrium), so löst sich dieses unter Wasserstoffentwicklung auf und beim Abdunsten des Benzols krystallisirt in Blättchen Borneolnatrium, welches im trockenen Zustande eine schwach gefärbte lockere Masse, die in Wasser löslich ist, sich aber dabei leicht in Borneol und Aetznatron zersetzt, vorstellt. (Kachler und Spitzer Monatsh. f. Chem. 2, 235.) Wird das Gemenge von Camphernatrium und Borneolnatrium, das bei Behandlung einer Campherlösung mit Natrium entsteht, mit Jodmethyl erhitzt, so bildet sich nach Angabe von Baubigny³⁾ der Methyläther des Borneols, der bei $194,5^{\circ}$ siedet, mit Jodmethyl erhitzt entsteht der Aethyläther, welcher bei 202° siedet, mit Acetylchlorid er-

1) Ann. chem. 112, 366.

2) Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] 14, 50.

3) Zeitsch. f. Chemie 1868, 481.

hitzt der Essigäther, den Baubigny in einer frühern Mittheilung¹⁾ für einen Acetylcampher hielt. Wird in die warme Lösung von Borneol in Benzol Natrium eingetragen, dann, nachdem die Einwirkung vorüber ist, bei 110°—130° trockene Kohlensäure eingeleitet und hierauf langsam] erkalten gelassen, so scheidet sich als krystallinische Salzmasse Borneolkohlensaures Natron aus (Kachler und Spitzer l. c.), welches sich mit Wasser leicht in Borneol und kohlensaures Natron zersetzt. Durch Einwirkung von Cyangas auf das Gemenge von Camphernatrium und Borneolnatrium bildet sich nach Angabe Hallers²⁾ Borneolurathan $C_{10}H_{17}O.CO.NH_2$ (und nicht wie er früher angab Borneolcyanat) als] gut krystallisirender Körper, der bei 115° schmilzt. Neben diesem Urethan entsteht noch Borneolcarbonat $(C_{10}H_{17})_2CO_3$, das in Tafeln oder Blättchen krystallisirt, unlöslich im Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether ist, bei 215° schmilzt und unzersetzt sublimirt.

Eigene Untersuchungen.

Nachdem ich nun das chemische Verhalten des Camphers und seiner Derivate mit Angabe der Litteratur beschrieben habe, will ich zu der Besprechung meiner eigenen Versuche übergehen und hiebei nur noch einige Worte vorausschicken über die Gesichtspunkte, von denen ich bei diesen Versuchen ausging. Entspricht die von Kekulé aufgestellte Campherformel der Wirklichkeit, ist demnach der Campher als ein Keton aufzufassen, so sollte man durch die Destillation desselben mit Zinkstaub zu dem richtigen Grundkohlenwasserstoff des Camphers gelangen. Anderseits sollte man auch erwarten, dass, falls dem Campher nach derselben Auffassung in der That ein hydrirter aromatischer Kern mit Seitenketten zu Grunde läge, welcher durch den Einfluss oxydirender Agentien an der Stelle wo der Sauerstoff sich befindet, gesprengt wurde, durch Schützung des Sauerstoffs mittelst angelagerter Acetylgruppe und durch Einwirkung von Oxydationsmittel auf dieses Acetylprodukt der Kern erhalten

1) Zeitsch. f. Chem. 1868, 299.

2) Compt. rend. 92, 1511 und 94, 86.

bliebe und die Seitenketten angegriffen würden. Aus diesen Gründen führte ich nun einerseits die Destillation des Camphers über Zinkstaub durch, anderseits untersuchte ich die Oxydationsprodukte der Einwirkung von Chromsäure auf Essigsäureborneoläther, da ein Acetylcampher nicht gewonnen werden kann¹⁾ während das Borneol entsprechend leicht einen Essigäther bildet.

a. Destillation des Camphers über Zinkstaub²⁾.

Nach dem oben Gesagten war nun zu erwarten, dass bei der Destillation des Camphers über Zinkstaub analog dem Verhalten anderer aromatischer Ketone etwa ein Hydrocymol, falls im Campher eine Propyl- und eine Methylseitenkette enthalten wäre, oder das von den Herrn Kachler und Spitzer¹⁾ entdeckte Camphen $C_{10}H_{16}$ resultiren würde.

Deshalb führte ich die Destillation zuerst ganz nach Staedels¹⁾ Vorschrift für die Destillation der Ketone mit Zinkstaub aus, musste aber bald die Mengenverhältnisse etwas abändern und eine höhere Temperatur anwenden, da sonst der Zinkstaub kaum einwirkte und der Campher ohne Veränderung über den Zinkstaub in die Vorlage destillirte. Nach vielen dahin zielenden Versuchen wurde die beste Ausbeute an flüssigem Destillat dann erzielt, wenn in einer auf einer Seite zugeschmolzenen Verbrennungsröhre 25 gr Campher mit 80 gr Zinkstaub gemischt und 120 gr Zinkstaub vorgelegt wurden. Die Röhre wurde mit einer tubulirten Kugelvorlage verbunden, welche durch den Tubus mit einem Rückflusskühler in Verbindung stand. Derart beschickt wurde sie in einem Glaserischen Verbrennungsofen sehr lang-

1) Es ist dieses besonders zu bemerken, weil die Existenz eines Acetylcamphers für die Konstitution des Camphers sehr wichtig wäre, und weil die erste Angabe, die Baubigny später widerrief (Zeitsch. f. Chem. 1868, 299 u. 481), in manche Handbücher übergegangen ist. Vergl. diesbez. Pflanzenstoffe Husemann-Hilger pag. 550 und org. Chemie Beilstein pag. 1766.

2) Eine kurze Mittheilung dieser Untersuchung machte ich an die deutsche chemische Gesellschaft. Ber. XIII 1621.

3) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien. Julih. 1880.

4) Ann. Chem. 194, 308.

sam von dem offenen gegen das zugeschmolzene Ende hin erhitzt. Doch trotz Einhaltung aller dieser Vorsichtsmassregeln enthielt das 6—8 gr schwere, flüssige Destillat noch immer viel unveränderten Campher in Lösung.

Die übergegangene Flüssigkeit wurde nun durch oft wiederholtes Rectificiren möglichst vom Campher befreit und der von 80°—195° übergehende Antheil wiederholt mit Natrium am Rückflusskühler gekocht, hierauf abdestillirt und von 3 zu 3 Graden genau ausfractionirt, welche Operation sehr lange fortgesetzt werden musste, da die Siedepunkte immer fielen und die Gränzen sich änderten. Hierbei reducirte sich die ursprüngliche Flüssigkeitsmenge von 150 gr auf beiläufig 30 gr und theilte sich endlich in folgende Hauptfractionen: 80°—82°; 110°—114°; 139°—142°; 145°—147°; 164°—167°.

Fraktion 80°—82° war eine farblose bewegliche Flüssigkeit, die sich sowohl dem so charakteristischen Geruch, wie dem Siedepunkt nach als Benzol erwies (Benzol siedet bei 80,5°).

Fraktion 110°—114° wurde mit rauchender Salpetersäure nitriert. Es resultirte ein in langen Nadeln krystallisirendes Nitroprodukt, das bei 71° schmolz und bei circa 300° siedete, wie auch alle Eigenschaften des Dinitrotuol zeigte. (Dinitrotoluol schmilzt bei 71° und siedet gegen 300°.) Ausserdem wurden zwei Dampfdichtebestimmungen*) ausgeführt, die folgende Zahlen gaben:

0,0801 gr Subst. verdr.	22,9 cm Luft b.	756 mm B u.	21,2 t
0,0892 „ „ „	25,7 „ „ „	753,5 „ „ „	22 t
Dampfdichte gefunden		berechnet für $C_6H_5CH_3$	
3,016		3,18	
3,015			

dadurch erwies sich die Fraktion als Toluol.

Fraktion 139°—142° wurde mit Salpeter-Schwefelsäure nitriert. Es resultirte ein bei 137° schmelzendes, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichtlösliches Nitroprodukt, das

1) Die Dampfdichtebestimmungen wurden durchweg nach dem so überaus einfachen und schönen Verfahren V. Meyers durch Luftverdrängung ausgeführt. Berl. Ber. XI, 2253, XII, 165. 609, 1102.

in langen farblosen Nadeln krystallisirte und die Eigenschaften des Trinitroparaxylois besass. (Trinitroparaxylois schmilzt bei 137°.) Eine Dampfdichtenbestimmung ergab folgende auf Paraxylois stimmende Zahlen:

0,0868 gr Subst. verdr.	20,2 cm. Luft bei 753 mm B und 20 t
Dampfdichte gefunden	berechnet für $C_6H_4(CH_3)_2$
3,666	3,67

Fraktionen 145°—147° und 164°—167°. Beide Fraktionen wurden sowohl mit Salpeter-Schwefelsäure nitriert, als auch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt. Sie gaben hierbei, obwohl sie eine Siedepunktsdifferenz von 20° zeigten, merkwürdiger Weise genau dieselben Produkte. Auch die Bestimmungen der Dampfdichten gaben sehr nahe liegende Zahlen:

Fraktion 145°—147°:		
0,0823 gr Substanz verdräng.	18,9 cm Luft bei 761 B und 19° t	
0,0654 „ „ „	15,2 „ „ „ „ „	
Fraktion 164°—167°:		
0,0813 gr Substanz verdräng.	16,7 „ „ „ 753 „ 22° t	
0,0655 „ „ „	13,4 „ „ „ „ „	
Dampfdichte (145°—147°) gef.	(164°—167°) gef.	berech. für $C_6H_3(CH_3)_3$
4,262	4,229	4,155
4,212	4,246	

Die Nitroprodukte waren selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirten aus Benzol in Prismen, die bei 181°—182° schmolzen und alle Eigenschaften des Trinitropseudocumolis zeigten (Trinitropseudocumol schmilzt bei 185°).

Bei der Oxydation entstanden scheinbar 2 Säuren, eine im Wasser schwer lösliche und eine andere darin unlösliche, die sonst gleiche Eigenschaften besaßen. Sie gaben beide sehr schwer lösliche Barytsalze und schmolzen noch nicht bei 330°; sie sublimirten ferner, ohne zu schmelzen, unter Zurücklassung von etwas Kohle, durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wurde die leichter lösliche in eine bei 251° schmelzende Nitrosäure übergeführt, welche sich der Nitroisophtalsäure sehr ähnlich zeigte (Nitroisophtalsäure schmilzt bei 249°). Aus diesen Daten ergibt sich nun, dass wenigstens

die Fraktion 164°—167° als Pseudocumol aufzufassen ist (Pseudocumol siedet bei 166°). Derjenige Theil des Destillates, dessen Siedepunkt über 167° ist, war zu gering, um charakteristische Derivate darstellen zu können, nach dem Geruch wie nach dem Siedepunkt aber glaube ich mit ziemlicher Sicherheit es für Cymol ansprechen zu können (Cymol siedet bei 175°).

Ein Destillat von einem Siedepunkt, welcher zwischen dem des Cymols und des Camphers liegt, konnte ich nicht erhalten, selbst dann nicht, als die Rohfraktionen, die hauptsächlich Campher enthielten, wiederholt destillirt und mit Natrium behandelt wurden.

Es erübrigt nur noch eines über 230° siedenden Destillates Erwähnung zu thun, das gelb gefärbt war, sich beim Destilliren theilweise zersetzte und wahrscheinlich einen sauerstoffhaltigen Körper enthielt, welcher jedoch von dem begleitenden Campher nicht getrennt werden konnte, da sich der Körper nur in geringer Menge gebildet hatte.

Nach dem Gesagten scheint daher der Zinkstaub ziemlich complicirte Reactionen einzuleiten, von denen einige vielleicht weniger der Wirkung des Zinkstaubes, als vielmehr der hohen Temperatur zuzuschreiben sein mögen. Im Ganzen verhält sich der Campher gegen Zinkstaub ähnlich wie gegen schmelzendes Chlorzink. Letztere Reaction ist von den Herren Fittig, Köbrich und Jilke¹⁾ genau untersucht und von J. de Montgolfier²⁾ wiederholt worden. Es scheint mir von Interesse, hervorzuheben, in welchen Punkten die Produkte beider Reactionen verschieden sind. Sowohl durch die Einwirkung des Zinkstaubs, wie durch die des schmelzenden Chlorzinks entstanden Benzol, Toluol, Paraxylol und Cymol mit dem Unterschiede jedoch, dass das Cymol bei der Einwirkung des Zinkstaubes in bedeutend geringerer Menge erhalten wurde, als bei der Einwirkung des schmelzenden Chlorzink. Den bei 164°—167° siedenden Kohlenwasserstoff halte ich wie Fittig für Pseudocumol. Einen von Fittig als Laurol beschriebenen Kohlenwasserstoff, dem ein

1) Ann. Chem. 145, 129.

2) Ann. chim. phys. [5] 14, 5, 118.

Siedepunkt von 185° — 188° und die Formel $C_{11}H_{16}$ (nach de Montgolfier $C_{10}H_{14}$ also isomer mit Cymol und Siedepunkt von 195° zukommt) konnte ich unter den durch Einwirkung des Zinkstaubes entstandenen Produkten nicht finden, wie ich überhaupt kein sauerstofffreies Destillat von einem Siedepunkt über 180° erhielt. Dagegen entstand bei der Destillation des Camphers über Zinkstaub ein Kohlenwasserstoff von dem Siedepunkt 145° — 147° , der sich durch die Einwirkung des schmelzenden Chlorzinks nicht bildete. Derselbe ist sowohl seines Verhaltens gegen Salpeter-Schwefelsäure, als auch seiner Dampfdichte und seiner Oxydationsprodukte halber als ein hydrirter Benzolkohlenwasserstoff aufzufassen, auch ist die Siedepunktsdifferenz mit dem wasserstoffärmeren Benzolkohlenwasserstoff eine ähnliche, wie die der andern Homologen des Benzols mit ihren hydrirten Derivaten¹⁾. Das Eigenthümlichste und Interessanteste an der Bildung dieses Kohlenwasserstoffes ist der Umstand, dass derselbe seinem Verhalten wie auch seiner Dampfdichte nach als ein Hydropseudocumol aufgefasst werden muss, also als ein Hydrobenzol mit drei Methylseitenketten, während doch, falls man im Campher eine Methyl- und eine Propylkette annimmt, ein Hydrocymol oder ein Hydroxylol oder auch, falls die Propylgruppe ganz abgespalten worden wäre, ein Hydrotoluol also doch ein Bi- oder Mono- und kein Tri-derivat eines Hydrobenzols zu erwarten gewesen wäre. Solche Bi-hydroderivate wurden ja auch aus zwei Campherderivaten in Gestalt zweier isomerer Hydroxylole und zwar das eine von Wreden¹⁾ durch Reduction der Camphersäure durch Jodwasserstoff, das andere von Schiff²⁾ durch Einwirkung von schmelzendem Chlorzink auf Bromcampher erhalten. Unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Campherformel müsste man dementsprechend in Folge der Einwirkung des Zinkstaubes einerseits eine Loslösung von 2 Methylgruppen aus der Propylseitenkette, andererseits aber auch eine synthetische Anlagerung einer derselben an einer andern

1) Vergl. Baeyer, Ann. Chem. 155.

2) Ber. d. d. chem. Ges. VI, 1379.

3) Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 1407.

Stelle des Kernes annehmen; welcher Fall meines Wissens in den Veränderungen der aromatischen Verbindungen sehr selten vorkommt. Der Zinkstaub würde also ausserdem, dass er sauerstoffentziehend wirkt, auch noch (vielleicht auch nur durch die Hitze) einerseits verschiedene Zersetzungen, wie z. B. die schrittweise Abspaltung von Methylgruppen bis zum Benzol und anderseits eigenthümliche synthetische Anlagerungen bewirken.

b. Oxydation des Essigsäure-Borneoläthers ¹⁾.

Da die bis jetzt aus dem Campher erhaltenen Oxydationsprodukte nicht der aromatischen Reihe, sondern theilweise noch Campherderivate sind, theilweise der Fettreihe angehören, nimmt man gewöhnlich an, dass bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Campher die ringförmige Bindung gesprengt werde; und zwar wird vorausgesetzt, dass die Sprengung an der Stelle erfolge, wo der Sauerstoff sitzt. Wenn nun diese Stelle durch Anlagerung einer Acetylgruppe der Einwirkung von Oxydationsmitteln weniger zugänglich gemacht würde, so wäre wohl zu erwarten, dass dann die Oxydationsmittel an einer andern Stelle angreifen würden, und falls im Campher wirklich schon Fettseitenketten vorgebildet wären, diese oxydirt würden. Demgemäss hätte ich nun von Acet-Borneol durch Oxydationsmittel endlich zu Oxycarbonsäuren eines homologen Benzols gelangen sollen.

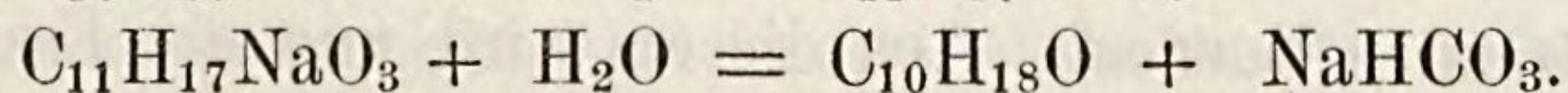
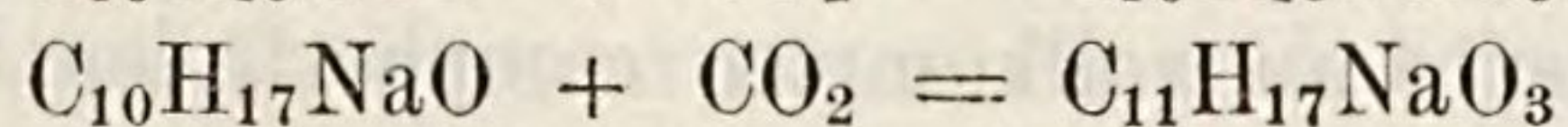
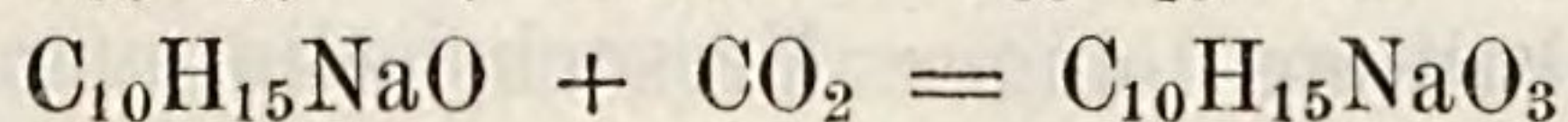
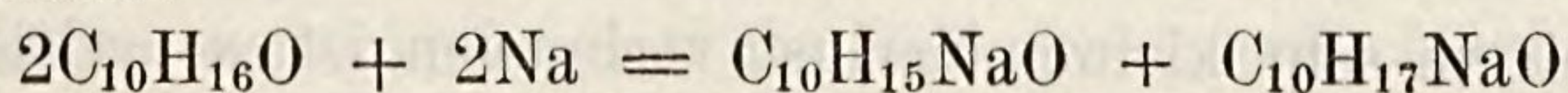
Das Borneol $C_{10}H_{18}O$ ist, wie schon früher erwähnt, als ein hydrirter Campher aufzufassen, von dem es sich durch einen Mehrgehalt von 2 Wasserstoffen unterscheidet und in welchem es durch Oxydation leicht umgewandelt werden kann. Da es leicht Aether sowie auch Natrium und Kaliumverbindungen bildet, muss man in ihm eine Hydroxylgruppe annehmen.

Weil der natürliche Borneocampher seines seltenen Vorkommens und seiner Kostspieligkeit halber schwer zu beschaffen ist, stellte ich das Borneol auf künstlichem Wege

1) Eine kurze Mittheilung der Hauptergebnisse dieser Untersuchung wurde in die Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. in Wien 1881 Februarh. aufgenommen.

und zwar nach der von Baubigny¹⁾ herrührenden und von Kachler²⁾ eingehend beschriebenen und verbesserten Methode, die vom Campher ausgeht, dar. Die Methode basirt auf folgenden Prozessen. In eine warme Lösung von Campher in Toluol wird portionenweise Natrium eingetragen. Es bildet sich hierbei theilweise Camphernatrium, theilweise, da ein Theil des Camphers durch den frei werdenden Wasserstoff hydriert wird, Borneolnatrium. Indem nun Kohlensäure eingeleitet wird, geht Camphernatrium und Borneolnatrium in campherkohlen-saures und borneolkohlen-saures Natrium über. Wenn nun nach Beendigung dieser Umsetzung die ganze Masse in Wasser gegossen wird, gehen die Salze in die wässerige Lösung und das Toluol kann getrennt werden. Bei längerem Stehen dieser wässerigen Lösung zersetzt sich das borneolkohlensaure Salz in Borneol und kohlensaures Natron, und kann nun das ausgeschiedene Borneol durch Filtriren und Auswaschen getrennt werden.

Die ganze Umwandlung lässt sich in folgenden Formeln ausdrücken:



Ich will jedoch gleich an dieser Stelle erwähnen, dass die eben besprochene, Auffassung der chemischen Vorgänge in der Reaktion, die bis in die neueste Zeit allgemein angenommen wurde und auch viel Wahrscheinlichkeit für sich hatte, weil sie mit der Bildung von aromatischen Oxysäuren aus Phenolen durch Natrium und Kohlensäure im Einklange steht, mit der oben erwähnten Untersuchung der Herren Kachler und Spitzer³⁾ über Campherkohlen-säure nicht vollkommen in Uebereinstimmung zu bringen ist. Doch sind diese so interessanten Untersuchungen noch zu wenig abgeschlossen, als dass man daraus jetzt schon Schlüsse auf diese Reaction ziehen könnte. Anschliessend möchte ich auch

1) Zeitschr. f. Chem. 1868, 647.

2) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien 1878 Julih.

3) Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 1406.

bemerken, dass bei sehr vorsichtigem Operiren manchmal eine grössere Ausbeute an Borneol erhalten wird, als sie sich nach dem obigen Schema berechnen würde.

Die Darstellung besteht demnach in Kürze darin, dass man in eine Lösung von Campher in rohen über Natrium destillirten Steinkohlentheer-Toluol vom Siedepunkt 110° — 150° die entsprechende Menge Natrium portionenweise (650 grm Campher in 2 Liter Toluol und 98 grm Natrium) bei einer Temperatur von 118° — 120° des Oelbades einträgt. Nachdem nun alles Natrium gelöst ist, wird durch etwa 6—8 Stunden bei derselben Temperatur ein starker Kohlensäurestrom eingeleitet, die erhaltene ziemlich steife Gallerte nun mit viel Wasser gemengt, die Toluolschichte von der wässrigen möglichst rasch getrennt und letztere stehen gelassen. Nach einigen Tagen scheidet sich dann aus derselben das Borneol ab. Wenn man nun ausserdem die Vorsicht gebraucht, das zuerst ausgeschiedene Borneol, dem noch immer eine kleine Menge der Toluollösung anhaftet, abzufiltriren und blos das später sich abscheidende zu verwenden, welche Operation nur mit einem sehr kleinen Verlust verbunden ist, so erhält man bei genauer Einhaltung obiger Versuchsbedingungen, die theoretische Ausbeute an vollkommen campherfreien bei 199° schmelzenden Borneol. Aus diesem wird nun der Essigsäureäther gewonnen.

Der Essigsäure-Borneoläther wurde zuerst von Baubigny ¹⁾ durch Einwirkung von Essigsäure auf ein Gemenge von Campher- und Borneolnatrium und neuerer Zeit von Montgolfier ²⁾ durch Behandlung von Borneol mit Essigsäureanhydrit dargestellt und als eine dicke farblose Flüssigkeit von angenehmen Geruche und einem Siedepunkt von 219° — 221° beschrieben.

Ich versuchte dessen Darstellung mit Acetylchlorid und erhielt dabei eine recht gute Ausbeute. Zu dem in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen befindlichen trockenen Borneol liess ich aus einem Tropftrichter die berechnete Menge Acetylchlorid zutropfen; die Einwirkung ging

1) Zeitsch. f. Chem. 1866, 408 und 1868. 298.

2) Ann. Chim. et Phys. [5] 14, 5.

ziemlich heftig ohne Wärmezufuhr und unter lebhafter Salzsäureentwicklung vor sich. Nach beendeter Reaction wurde das Reactionsprodukt am Wasserbade erwärmt bis keine Salzsäure mehr entwich und sodann das resultirende etwas dunkel gefärbte Oel rectificirt. Hierbei zeigte sich, dass das Acetylchlorid zweierlei Reactionen neben einander einleite; denn einerseits entstand und zwar als Hauptprodukt der Essigäther, andererseits wirkte es aber auch wasserentziehend und bildete so den von Kachler und Spitzer entdeckten Kohlenwasserstoff Camphen $C_{10}H_{16}$ gemäss der Formelgleichung $C_{10}H_{18}O - H_2O = C_{10}H_{16}$.

Demgemäss schied sich das Reactionsprodukt nach dem Destilliren in 3 Fractionen, von welchen die erste aus Essigsäure, die zweite bei 160° — 180° übergehende aus Camphen bestand, während die dritte bei 215 — 225 siedende den Essigäther bildete. Die zweite Fraktion wurde abgepresst und erschien nun als ein wachsartiger schwach campherähnlich riechender Körper, der nach einmaligem Umsublimiren einen Schmelzpunkt von 58° zeigte, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht an der Luft sich verflüchtigte und überhaupt alle Eigenschaften des Camphens hatte, welchem wahrscheinlich etwas wenig Borneol beigemischt war, wodurch der Schmelzpunkt sich etwas erhöhte, da reines Camphen bei 51° — 52° schmilzt. Da aber dieses Produkt zu weit von dem mir gestellten Ziel ablag, untersuchte ich dasselbe nicht weiter. Der Aether musste durch wiederholtes Rectificiren von Campher und Borneol gereinigt werden und stellte dann eine dicke farblose Flüssigkeit von den oben angegebenen Eigenschaften dar. Was die Ausbeute betrifft, lieferten im Durchschnitt 160 gr trockenes sublimirtes Borneol und 80 gr Acetylchlorid 170 gr reinen Essigäther vom Siedepunkt 210° — 222° . Der so erhaltene Aether wurde nun der Oxydation unterworfen und als oxydirendes Agens durchweg Chromsäure in Eisessiglösung angewendet. Ich liess nämlich 10—15 gr reinen in der 4fachen Menge Eisessig gelösten Aether in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen mittelst eines Oelbades erwärmen und hierauf die berechnete Menge Chromsäure in einer der ersteren gleichen Menge Eisessig suspendirt hinzutropfen. Der nicht in Lösung

gegangene Theil der Chromsäure wurde durch die aus dem Kölbchen hinaufstreichenden Dämpfe des Eisessigs vollständig in Lösung gebracht.

Die Einwirkung ging erst in der Wärme vor sich und zwar bei einer Temperatur von etwa 120° — 140° des Oelbades und war immer mit bedeutender Kohlensäureentwicklung verbunden. Der erste Oxydationsversuch wurde mit 2 Molecülgew. Chromsäure auf 1 Molecülgew. Aether, also mit 3 wirksamen Sauerstoffatomen eingeleitet. Es resultirte aber kein fassbares Produkt und blieben circa 80% des Aethers unangegriffen. Ein zweiter Versuch mit 8 Molecülgew. Chromsäure oder 12 wirksamen Sauerstoffatomen auf 1 Molecülgew. Aether, welches Verhältniss beiläufig nach jener Menge Aether, welche beim ersten Versuch angegriffen wurde, berechnet wurde, gab auch keine Resultate, da beinahe alles verbrannt wurde, und nur eine ganz geringe Menge eines Gemisches mehrerer Fettsäuren nachgewiesen werden konnte. Ich will mich daher gleich zu der Beschreibung der Produkte wenden, die ich dadurch erhielt, dass ich 4 Molecülgew. Chromsäure oder 6 wirksame Sauerstoffatome auf 1 Molecülgew. Aether einwirken liess.

Nach Beendigung der Reaction wurde die Eisessiglösung in viel Wasser gegossen und hierauf die wässrige trübe Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung sodann mit einer gesättigten Sodalösung so lange gewaschen, als noch ein Aufbrausen bemerkbar war, hierauf mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Sodalösung, welche die Essigsäure und die etwa bei der Reaction gebildeten Säuren enthalten musste, wurde nun sauer gemacht und mit Aether ausgeschüttelt; es hinterblieb nach dem Abdunsten des Aethers eine sehr geringe Menge einer syrupösen Masse, die nach wochenlangem Stehen über Kalk theilweise krystallinisch erstarrte, nach Fettsäuren roch und höchst wahrscheinlich aus einem Gemenge mehrerer Fettsäuren bestand. Aus diesem Grunde und wegen der geringen Mengen musste die nähere Untersuchung unterbleiben.

Die ätherische Lösung, die also keine Säure mehr enthalten konnte, hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers am Wasserbade ein Oel, das zwischen 200° — 270° überging

und sich nach öfterem Rectificiren in 3 Hauptfractionen theilte. Die erste bei 200° — 215° übergehende bestand aus Campher, die zweite vom Siedepunkt 218° — 225° aus unverändertem Acetborneol, die dritte endlich ging bei 260° bis 275° über und erstarrte nach einiger Zeit grösstentheils zu einer weissen deutlich krystallinischen Masse, die zwischen Filtrirpapier abgepresst bei 64° schmolz und fruchtähnlich roch. Da nun dieser Körper nicht nur als das hauptsächliche, sondern auch als das einzig fassbare Oxydationsprodukt anzusehen ist, suchte ich nun davon mehr darzustellen. Was die diesbezügliche Ausbeute betrifft, lieferten 80 grm Acetylborneol, in Portionen von je 10—15 grm oxydirt, 10 grm Campher, 40 grm unverändertes Acetborneol und 8 grm des neuen Produktes. Zieht man nun die diesem Produkte und dem Campher entsprechende Menge des angewendeten Acetborneols ab, so wurden noch immer bei 20 grm Acetborneol vollkommen zerstört, während 40 grm unverändert blieben.

Von dem ausgeschiedenen krystallinischen Produkt wurde nun die Mutterlauge abgesogen und destillirt, wobei sich aus dem höchstsiedenden Theile wieder Krystalle ausschieden, welche Operation mit demselben Erfolge einige Male wiederholt wurde, bis endlich eine nur sehr geringe Menge gleich hochsiedender Mutterlauge zurückblieb, die nicht mehr krystallisirte. Das Produkt selbst zwischen Papier scharf gepresst und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt erwies sich als ein rein weisser fettig anzufühlender Körper, der nicht in Wasser, wohl aber leicht in Alkohol und Aether löslich war und sich daraus in deutlichen Prismen ausschied. Er destillirte ziemlich constant bei $273,5^{\circ}$ (corr.), zeigte aber hierbei eine kleine Zersetzung, da das Destillat nie vollkommen zu einer festen trockenen Masse erstarrte, sondern die Krystalle von einer dünnen Schichte einer klebrigen Mutterlauge umgeben waren. Das Destillat nochmals scharf gepresst schmolz nun bei 69° und lieferte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd auf die Formel $C_{12}H_{18}O_3$ gut stimmende Zahlen.

0,3081 grm Substanz lief. 0,2311 grm Wasser u. 0,7758 grm CO ₂			
0,3266	„	„	0,2468 „ „ u. 8,0228 „ „
	gefunden		berechnet für C ₁₂ H ₁₈ O ₃
C	68,67	68,71	68,56
H	8,33	8,39	8,56.

Die Bestimmung der Dampfdichte nach der V. Meyer'schen Methode lieferte mir immer zu niedere Zahlen wegen theilweiser Zersetzung des Körpers. Eine nach dem von Habermann ¹⁾ angegebenen, von Sommaruga ²⁾ eingehend beschriebenen und erweiterten, modificirten Dumas'schen Verfahren unter vermindertem Druck und im Metallbade ausgeführte Bestimmung gab gleichfalls eine zu niedere Zahl, was aber wahrscheinlich weniger einer etwaigen Zersetzung des Körpers, der unter vermindertem Druck scheinbar ganz unzersetzt destillirte, als vielmehr der mit ziemlichen Schwierigkeiten verbundenen Methode zuzuschreiben ist. Für entscheidend halte ich die gefundene Dichte für die Moleculargrösse C₁₂H₁₈O₃.

Dampfdichte gefunden 6,88 berechnet für C₁₂H₁₈O₃—7,26.

Da die Vermuthung nahe lag, dass dieses Produkt noch die Acetylgruppe enthielt, wurde es längere Zeit mit concentrirter Kalilauge am Rückflusskühler gekocht. Das Anfangs geschmolzene Produkt wurde alsbald fest und löste sich mit der Zeit grösstentheils, während sich die Lauge dunkel färbte; nach dem Abfiltriren ging auch der Rest beim Nachwaschen mit warmem Wasser in Lösung. Beim Ansäuern wurde die Flüssigkeit milchig. Sie wurde hierauf mit Aether ausgeschüttelt, was sehr oft wiederholt werden musste, aber trotzdem den gebildeten Körper nicht vollständig entziehen konnte. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb ein gelblicher krystallinischer Körper, der schwach vanille-ähnlich roch, sehr leicht sublimirte und nach einmaligem Sublimiren rein weiss war. Er schmolz bei 248°—249° unter theilweiser Zersetzung, war im Wasser schwer, in Al-

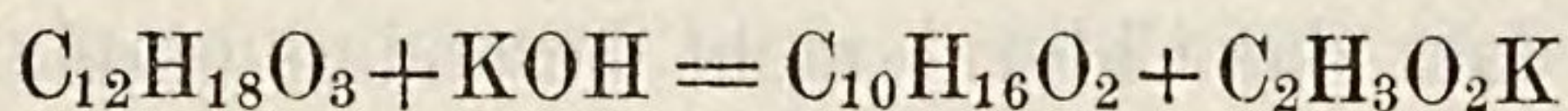
1) Ann. Chem. 187 341.

2) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien 1878, Juliheft.

kohol und Aether leicht löslich und schied sich aus diesen Lösungsmitteln in deutlichen Krystallen aus. Eine Elementaranalyse lieferte auf die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ gut stimmende Zahlen:

	0,2106 grm Substanz lief.	0,1764 grm Wasser u.	0,5514 grm CO_2 ,
	gefunden		berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$
C	71,41		71,43
H	9,31		9,52.

Der Körper ist also, wie zu erwarten war, durch Abspaltung der Acetylgruppe aus dem ersteren entstanden nach der Gleichung:



Die Essigsäure wurde durch die Analyse des Silbersalzes nachgewiesen, das durch Absättigen des Destillates der Salzlösung mit Silberoxyd erhalten wurde:

	0,1717 grm Subst. hinterliess. nach d. Glüh.	0,1115 metall. Silber,
	gefunden	berechnet für $C_2H_3O_2Ag$.
Ag.	64,93%	64,67%.

Um nun die Natur dieses Körpers näher kennen zu lernen, stellte ich folgende Versuche an:

Das Acetylprodukt wurde mit Essigsäureanhydrit sowohl am Rückflusskühler gekocht, als auch im zugeschmolzenen Rohr auf 150° durch 6 Stunden erhitzt, veränderte sich aber hierbei nicht.

Das verseifte Produkt behandelte ich mit Natriumamalgam sowohl in schwachsaurer als auch in alkalischer Lösung, wobei es gleichfalls unangegriffen blieb.

Ferner wurde es analog der Bereitung des Campherbichlorids mit einem bedeutenden Ueberschuss von fünffach-Chlorphosphor unter Eiskühlung in einem Röhrchen zusammengebracht. Gleich beim Hinzufügen war eine Reaction unter Salzsäureentwicklung bemerkbar. Nach sechstägigem Stehen war die ganze Masse weich und zum Theile flüssig geworden; nun liess ich sie in einem Schälchen zerfliessen und zersetzte sie mit viel Wasser unter Vermeidung jedweder Erwärmung. Es schied sich hierbei ein an den Wänden haftendes dunkel gefärbtes Oel ab, wesshalb die ganze Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt werden musste. Die ätherische Lösung wurde nun gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und über Paraffin

und Schwefelsäure im Vacuum abdunsten gelassen. Das zurückbleibende Chlorid stellte ein dunkelgefärbtes dickflüssiges Oel dar, welches auch nach längerem Stehen nicht erstarrte. Eine Chlorbestimmung wies darauf hin, dass ein Bichlorid von der Formel $C_{10}H_{14}Cl_2$ vorlag, das vielleicht durch Chlorwasserstoffabspaltung aus einem Trichlorid $C_{10}H_{15}Cl_3$, dessen Bildung zu erwarten wäre, entstanden sein konnte.

	0,3257 Substanz lieferte (nach Carins) 0,4441 Cl Ag.
	gefunden berechnete für $C_{10}H_{14}Cl_2$
Cl	33,7% 34,6%.

Die ziemlich bedeutende Differenz ist wohl leicht dadurch erklärlich, dass das Chlorid nicht besonders gereinigt werden konnte.

Endlich wurde der Körper noch mit Salpetersäure oxydirt, wobei dieselben Bedingungen, wie bei der Oxydation des Camphers zu Camphersäure, eingehalten wurden. Der Körper wurde von der Salpetersäure leicht unter Bildung rother Dämpfe angegriffen. Beim Abdestilliren der überschüssigen Säure schied sich in schönen, oft verzweigten federförmigen Krystallen eine in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Säure aus. Doch war ihre Menge eine ziemlich geringe; ein anderes Oxydationsprodukt konnte nicht erhalten werden. Die Eigenschaften der Säure weisen deutlich darauf hin, dass sie mit der von Wreden¹⁾ und später von Kachler²⁾ dargestellten Camphansäure oder Oxy-camphersäureanhydrit $C_{10}H_{14}O_4$ identisch war. Sie gab, wie diese, ein schwer lösliches Bleisalz, das Cadmiumsalz war leicht löslich, zeigte gleichen Krystallwassergehalt; auch die Cadmiumbestimmung stimmte recht gut, wenn man die kleinen Mengen bedenkt, die mir zu Gebote standen.

0,0290 grm Substanz verloren bei 100° 0,0028 Wasser
und gaben 0,01 CO_3Cd ,

	gefunden	berechnet für $(C_{10}H_{14}O_4)_2Cd + 3H_2O$
Cd	22,0%	19,8%
H ₂ O	9,9%	9,6%.

1) Ann. Chem. 163, 333.

2) Ann. Chem. 162, 264.

Ausserdem zeigte die Säure dieselbe Krystallform und genau denselben Schmelzpunkt (206°) wie eine mir von Herrn Dr. Kachler freundlichst überlassene Probe obiger Säure.

Dem Entstehen wie dem Verhalten nach ist das von mir gewonnene Oxydationsprodukt jedenfalls als ein Campherderivat aufzufassen, das sich durch Austausch zweier Wasserstoffatome gegen ein Sauerstoffatom von dem Borneol ableitet. Da nun die meisten der dem Campher nahestehenden Körper das Bestreben zeigen, durch Oxydation zuerst in Campher überzugehen, dessen Sauerstoffatom eine ganz eigenthümliche Stellung zukommt, so glaube ich, dass auch in diesem Falle das neueingetretene Sauerstoffatom in eine dem Campher-sauerstoff ähnliche Bindung eingetreten ist.

Das Sauerstoffatom kann meiner Ansicht nach in dem Campher weder als Hydroxylsauerstoff enthalten sein, noch als Kohlenoxyd, wie in den Ketonen, es steht vielmehr zum Kohlenstoff höchst wahrscheinlich in der gleichen Bindung, wie wir sie im Aethylenoxyd annehmen, nämlich an zwei Kohlenstoffatome gebunden, welche Beziehung in neuerer Zeit von einigen Chemikern wohl auch durch den Ausdruck Brückensauerstoff angedeutet wird. Dieselbe Stellung dürfte auch das bei der Bildung des beschriebenen Oxydationsproduktes neu eingetretene Sauerstoffatom angenommen haben; dafür spricht hauptsächlich der Umstand, dass dieser Körper nur einen Monacetyläther und keinen Diacetyläther zu bilden vermag und dass er durch Natriumamalgam und Wasser nicht verändert wird. Das Oxydationsprodukt als einen direct den aromatischen Verbindungen angehörenden Körper zu betrachten, halte ich für unstatthaft, da weder bei der Oxydation desselben noch bei der des Borneolacetats eine jener Säuren, welche sich ja fast aus allen aromatischen Körpern durch Oxydation bilden, wie etwa Benzoësäure oder eine der drei isomeren Phtalsäuren, gefunden werden konnte.

Nach dem Gesagten scheint also die Oxydation folgendermassen vor sich zu gehen. Durch die Einwirkung der Chromsäure wird theils die Acetylgruppe abgespalten und Campher gebildet, theils entsteht das neue Oxydationsprodukt,

dieses weiteroxydirt, wird, da es ein dem Camphersauerstoff analog gebundenes Sauerstoffatom besitzt, eben an der Gruppe $C-O-C$ angegriffen, wobei das Molecul gesprengt und die Bildung von niederen Fettsäuren veranlasst wird, während durch Salpetersäure sich eine Oxycamphersäure bildet. Ganz auf dieselbe Weise liefert ja der Campher bei Einwirkung von Chromsäure ein Gemenge kohlenstoffärmerer Säuren, während er von Salpetersäure zu Camphersäure oxydirt wird. Aus diesen Gründen ist das von mir dargestellte Oxydationsprodukt als ein Oxycampher zu bezeichnen, und um denselben von den bereits bekannten und in der Einleitung aufgezählten fünf Isomeren zu unterscheiden, nenne ich denselben Oxyisocampher. Denn während die Isomeren alle neben einem in dem Campher enthaltenen Hydroxyl noch das ursprüngliche Sauerstoffatom des Camphers enthalten, entsteht der Oxyisocampher durch Umwandlung des Camphersauerstoffs in Hydroxylsauerstoff und Einführung eines neuen Sauerstoffatoms, welches jedoch als dem Camphersauerstoff ähnlich gebunden angenommen werden muss. Aus diesem Grunde ist wahrscheinlich auch die grosse Differenz im Schmelzpunkt zu erklären. (Oxyisocampher Schmelzpunkt 248° ; Oxycampher n. Weehler 137° ; n. Kachler und Spitzer 57° ; n. Schmiedeberg und Meyer 197° ; n. Schiff 154 ; Kachler und Spitzer flüssig.) Da ich bei der beschriebenen Methode der Oxydation Produkte erhielt, welche den oben erwähnten Erwartungen nicht entsprachen, versuchte ich andere Oxydationsmittel auf Acetborneol wirken zu lassen. Ich untersuchte die Einwirkung von übermangansaurem Kalium und zwar sowohl in essigsaurer Lösung als auch in alkalischer Flüssigkeit. 10 grm Acetborneol in Eisessig gelöst wurden mit 16 grm Uebermangansaurem Kalium, ebenfalls in Eisessig gelöst, in der Kälte langsam vermischt, dann stehen gelassen, bis die Farbe der Uebermangansäure verschwunden war, hierauf die Lösung in Wasser gegossen und dieses mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieben bei 9 grm einer Flüssigkeit, die sich als unverändertes Acetborneol erwies, während eine andere Säure als Essigsäure nicht gefunden werden konnte.

Ich liess hierauf eine concentrirte wässrige Lösung von

übermangansaurem Kalium zu Acetborneol, das in wässriger Kalilauge suspendirt war, ebenfalls im Verhältniss von 1 Mol. Gew. Acetborneol zu 2 Mol. Gew. KMnO_4 hinzutropfen. Die Einwirkung ging auch hier sehr langsam vor sich; denn nachdem alles hinzugefügt war, liess ich das Gemenge 1 Tag im Sonnenlicht stehen, musste aber darnach zur vollständigen Entfärbung noch längere Zeit am Wasserbad erwärmen. Die Flüssigkeit wurde hierauf angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess von den in Angriff genommenen 10 grm 8,3 grm unverändertes Acetborneol, während eine etwa gebildete Säure nicht zu fassen war. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass durch übermangansaures Kalium der grösste Theil des Acetborneols unangegriffen bleibt, während ein kleiner Theil vollständig verbrannte.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind demach mit der Kekulé'schen Campherformel schwer in Einklang zu bringen; denn wären wirklich im Campher Seitenketten an einen aromatischen Kern vorgebildet, so liesse sich schwer verstehen, dass diese durch Oxydationsmittel unangegriffen blieben und nur ein Sauerstoffatom, in welcher Form immer, einfach in das Molecül eintrete, während das so erzeugte Produkt durch weitere Oxydation zerfällt und keine aromatischen Carbonsäuren, sondern nur Fettsäuren liefert.

c. Verschiedene Versuche mit negativem Erfolg.

Da über das Verhalten des Camphers gegen schmelzendes Aetzkali keinerlei Angaben vorlagen, nahm ich eine diesbezügliche Untersuchung vor. Weil die grosse Flüchtigkeit des Camphers es unmöglich machte, denselben mit Aetzkali gemengt zu erhitzen, so schmolz ich das letztere in einer geräumigen Silberschale und trug unter Umrühren mit dem Silberspatel fein gepulverten Campher in kleinen Portionen in die geschmolzene Masse ein. Wiewohl sich auch bei dieser Behandlung noch sehr viel Campher verflüchtigte, trat doch ein Theil desselben in Reaction, indem sich das Aetzkali unter starkem Aufschäumen braun färbte. Setzte man viel Campher zu, so wurde die Masse allmählig fest und mehr

oder weniger dunkelbraun, je nachdem man die Temperatur höher oder niedriger hielt. Ich nahm nun den Inhalt der Schale in Wasser auf, worin er sich vollkommen löste und säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an. Hierbei trat so starke Kohlensäureentwicklung auf, dass fast alles Aetzkali in Carbonat übergegangen sein musste, worauf auch das Aussehen der festgewordenen Salzmasse schon früher schliessen liess. Die schwefelsaure Lösung, die nur ganz schwach getrübt war, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren desselben hinterblieb eine geringe Menge einer gelbgefärbten dickflüssigen Masse, die nach niedern Fettsäuren roch und selbst nach wochenlangem Stehen im Vacuum über Aetzkalk keine Krystalle absonderte. Die sehr geringe Menge des schwierig zu trennenden Gemenges von Fettsäuren schreckte mich von weiterer Untersuchung ab.

Dass der Campher mit Blausäure nicht reagire, wird zwar vielfach angegeben, aber nirgends fand ich die entsprechenden Versuche näher beschrieben. Da aber das Verhalten gegen Blausäure für die Beurtheilung der Sauerstoffstellung im Campher und für seine Auffassung als Keton von hervorragender Bedeutung ist, habe ich die Untersuchung in dieser Richtung wieder aufgenommen. Ich ging hierbei genau nach der von Urech ¹⁾ für die Darstellung von Acetonsauren gegebenen Methode vor, nur nahm ich die doppelte Menge Salzsäure, um ein etwa entstehendes Cyanhydrin sofort zu verseifen und gleich in eine Oxysäure überzuführen. Demgemäss mengte ich gleiche Moleculargewichte fein gepulverten Camphers und Cyankaliums, überschichtete sie in einem Kolben mit Aether und liess aus einem Tropftrichter 2 Moleculargewichte starke Salzsäure sehr langsam hinzutropfen. Doch selbst bei Einhaltung aller Vorsichtsmassregeln und unter diesen so günstigen Verhältnissen blieb der Campher vollkommen unverändert.

Endlich sei noch erwähnt, dass ich auf Campher Benzoylchlorid und Chlorzink einwirken liess in der Hoffnung, hiedurch die Benzoylgruppe in den Campher einzuführen, wie

1) Ann. chem. 164.

dies Döbner ¹⁾ für die Phenole gelehrt hat. Doch erhielt ich bei diesen Versuchen nur eine sehr geringe Menge von Kohlenwasserstoffen, die offenbar lediglich der Einwirkung des Chlorzinks ihre Entstehung verdankten.

Kritische Besprechung der verschiedenen Ansichten über die Constitution des Camphers und seiner Derivate.

Indem ich nun zu dem letzten Abschnitt der vorliegenden Besprechung übergehe, will ich, wie schon in der Einleitung erwähnt, die wichtigsten Ansichten über die Constitution des Camphers und seiner Derivate aufzählen und hierauf einige eigene kritische Bemerkungen daranknüpfen.

Eine der ersten sich unsern modernen Begriffen der organischen Chemie anpassenden Ansichten über die Constitution des Camphers wurde von Berthelot ²⁾ im Jahre 1858 ausgesprochen, bei der Gelegenheit, als es ihm gelungen war, aus dem Borneol ätherartige Verbindungen mit Stearinsäure, Benzoësäure und Chlorwasserstoffsäure darzustellen. Da man damals jede aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende neutrale Substanz, die sich unter Wasseraustritt mit Säuren zu neutralen Verbindungen vereinigt, welche letztere wieder die Fähigkeit besitzen, unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die Körper, aus denen sie entstanden, zu zerfallen, zu den Alkoholen rechnete, betrachtete er auch das Borneol als einen solchen. Den gewöhnlichen Campher fasste er als den Aldehyd dieses Alkohols auf und fand in der That, dass der Campher das für die Aldehyde charakteristische Verhalten zeigte, sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in eine Säure und einen Alkohol zu spalten. Die Säure, für welche er die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ feststellte, nannte er Camphinsäure; betreff des erhaltenen alkoholartigen Körpers, dem er den Namen Camphol gab, wies er

1) Ann. chem. 210, 246.

2) Ann. Chem. 112, 356.

nach, dass derselbe mit dem Borneocampher identisch sei. Er hielt diese Reaktion für ganz analog der Zersetzung des Benzaldehyds in Benzoësäure und Benzylalkohol und verglich die dem Camphol sich anreihenden Verbindungen mit denjenigen, welche sich dem Aethylalkohol anreihen, folgendermassen.

Aethylalkohol C_2H_6O	Camphol $C_{10}H_{18}O$
Stearins. Aethyl $C_{20}H_{40}O_2$	Stearins. Camphol $C_{28}H_{52}O_2$
Chloräthyl C_2H_5Cl	Chlorwasserstoffs. Camph. $C_{10}H_{17}Cl$
Aldehyd C_2H_4O	Campher $C_{10}H_{16}O$
Essigsäure $C_2H_4O_2$	Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$
Glyoxylsäure $C_2H_4O_4$	Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$
Aethylen C_2H_4	Camphen $C_{10}H_{16}$.

Fittig und Tollens¹⁾ widersprachen nun dieser Ansicht Berthelots, indem sie eines Theils zeigen, dass dem Campher die wichtigsten Merkmale der Aldehyde fehlen, anderseits die Existenz der Camphinsäure bezweifeln. Die genannten Forscher argumentiren auf Grund ihrer Versuche folgendermassen. Als Aldehyd müsste der Campher durch Oxydation in die Camphinsäure übergehen, was aber nicht der Fall ist, da derselbe durch chromsaures Kali und Schwefelsäure, wie auch durch verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen, durch concentrirte aber in Camphersäure übergeführt wird. Ferner wird der Campher durch Natriumamalgam absolut nicht verändert und verbindet sich auch nicht analog andern Aldehyden mit sauren, schwefligsauren Alkalien; es gehen ihm daher alle Eigenschaften eines Aldehyds ab. Auch ein Versuch, die Camphinsäure durch Reduction der Camphersäure mit Jodphosphor und Wasser darzustellen, sei misslungen.

V. Meyer²⁾, der die Frage wieder aufgriff, suchte zuerst die Stellung der vier Sauerstoffatome in der Camphersäure festzustellen. Ein Versuch, dieselbe mit Natronkalk zu destilliren, um bei Anwesenheit zweier Carboxylgruppen zu dem Kohlenwasserstoff C_8H_{16} zu kommen, gelang nicht,

1) Ann. chem. 129, 371.

2) Ber. d. d. chem. Ges. III, 116.

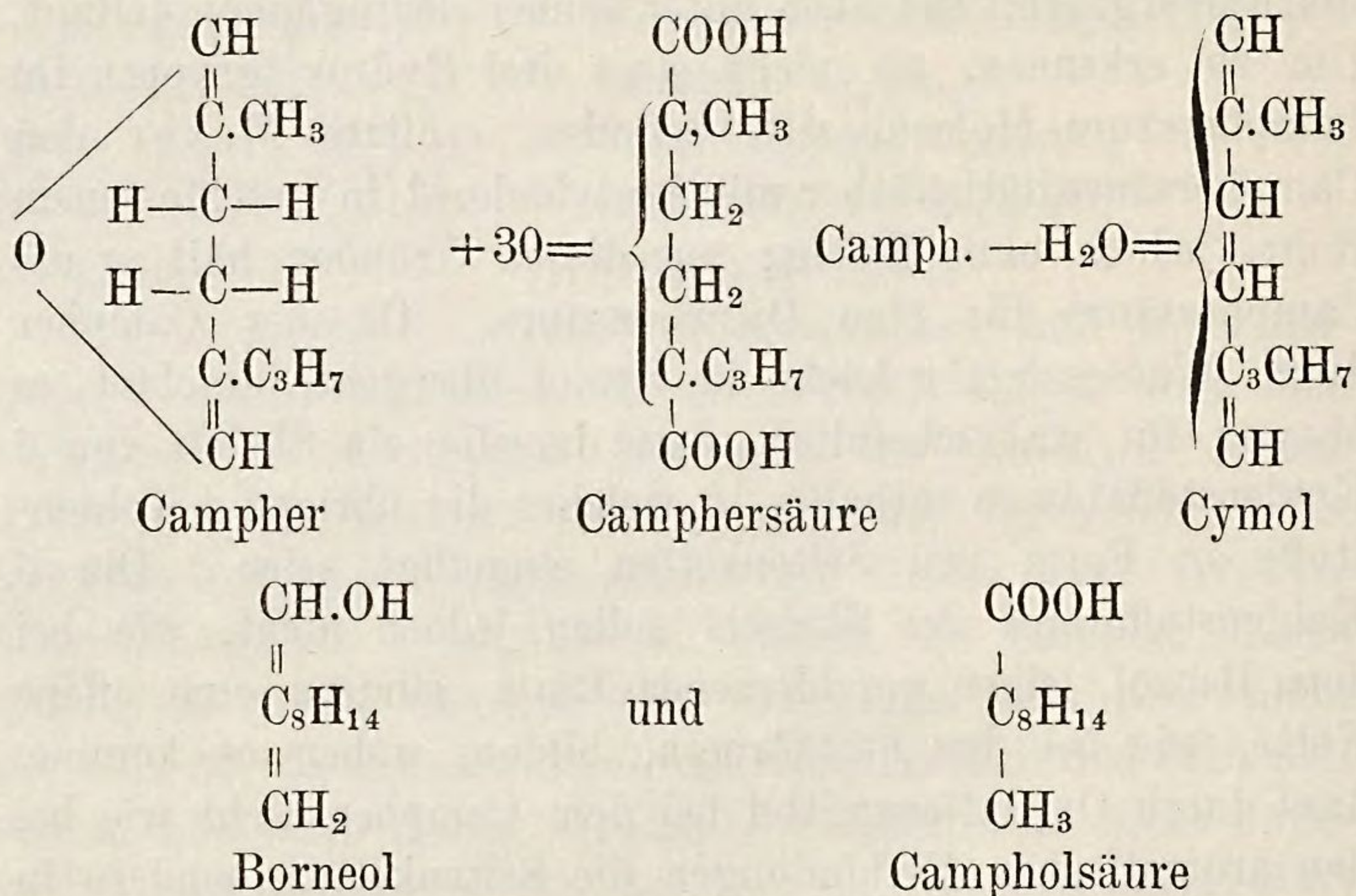
da die Camphersäure schon in das Anhydrit zerfällt, bevor der Kalk einwirkt, weshalb durch Kohlensäureentziehung immer Phoron entsteht. Die Anwesenheit zweier Carboxylgruppen wird aber dadurch wahrscheinlich gemacht, dass nach Moitessier (Vergl. oben) die Destillation von camphersaurem Kupfer einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} liefert. Falls die Camphersäure nach Weyl's Auffassung ¹⁾ eine Ketonsäure wäre, musste sie mit nascirendem Wasserstoff in eine Oxy-säure übergehen, was aber unter keinen Bedingungen gelingt. Um zu erkennen, ob nicht etwa drei Hydroxylgruppen im Camphersäure-Molecül sich befinden, erhitzte Meyer den Camphersäurediäthyläther mit Acetylchlorid in geschlossenem Rohr, jedoch ohne Erfolg; aus diesen Gründen hält er die Camphersäure für eine Dicarbonsäure. Da der Campher durch Wasserabgabe leicht in Cymol übergeht, erachtet es Meyer für wahrscheinlich, dass derselbe ein Skelett von 6 Kohlenstoffatomen enthalte, in welches die übrigen 4 Kohlenstoffe in Form von Seitenketten eingefügt seien. Die 6 Kohlenstoffatome des Skeletts sollen jedoch nicht, wie bei dem Benzol, einen geschlossenen Ring, sondern eine offene Kette, wie bei den Fettkörpern, bilden, woher es komme, dass durch Oxydationsmittel bei dem Campher nicht wie bei den aromatischen Verbindungen die Seitenketten, sondern in erster Linie zwei der 6 Kohlenstoffatome des Skeletts angegriffen werden; denn die zwei Carboxylgruppen der Camphersäure können nicht an einem Kohlenstoffatom hängen, da sich ja sonst durch Wasserverlust kein Homologes des Benzols bilden könnte. Es würden sich demgemäss, wenn der Campher-

säure die Formel $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_8\text{H}_{14} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ zukäme, nach Meyers Ansicht die

durch die Formeln $\begin{array}{c} \text{COH} \\ | \\ \text{C}_8\text{H}_{14} \\ || \\ \text{CH} \end{array}$, $\left(\begin{array}{c} \text{COH} \\ || \\ \text{C}_8\text{H}_{18} \\ || \\ \text{CH} \end{array} \right.$ und $\begin{array}{c} \text{CH} \\ / \\ \text{OC}_8\text{H}_{14} \\ \backslash \\ || \\ \text{CH} \end{array}$ angedeuteten

1) Ber. d. d. chem. Ges. I. 94.

drei Möglichkeiten für die Constitution des Camphers ergeben, von welchen er, da dem Campher die Haupteigenschaften eines Aldehydes fehlen, der Campher ferner weder mit Acetylchlorid noch mit Alkohol und Salzsäure reagirt und darum wohl keine Hydroxylgruppe enthalten kann, der letzten den Vorzug gibt. Meyer stellt demgemäss, weil ihm für die Constitution des Kerns die leichte Umwandlung in ein Methyl-Propyl-Benzol massgebend ist, folgende Formeln auf:

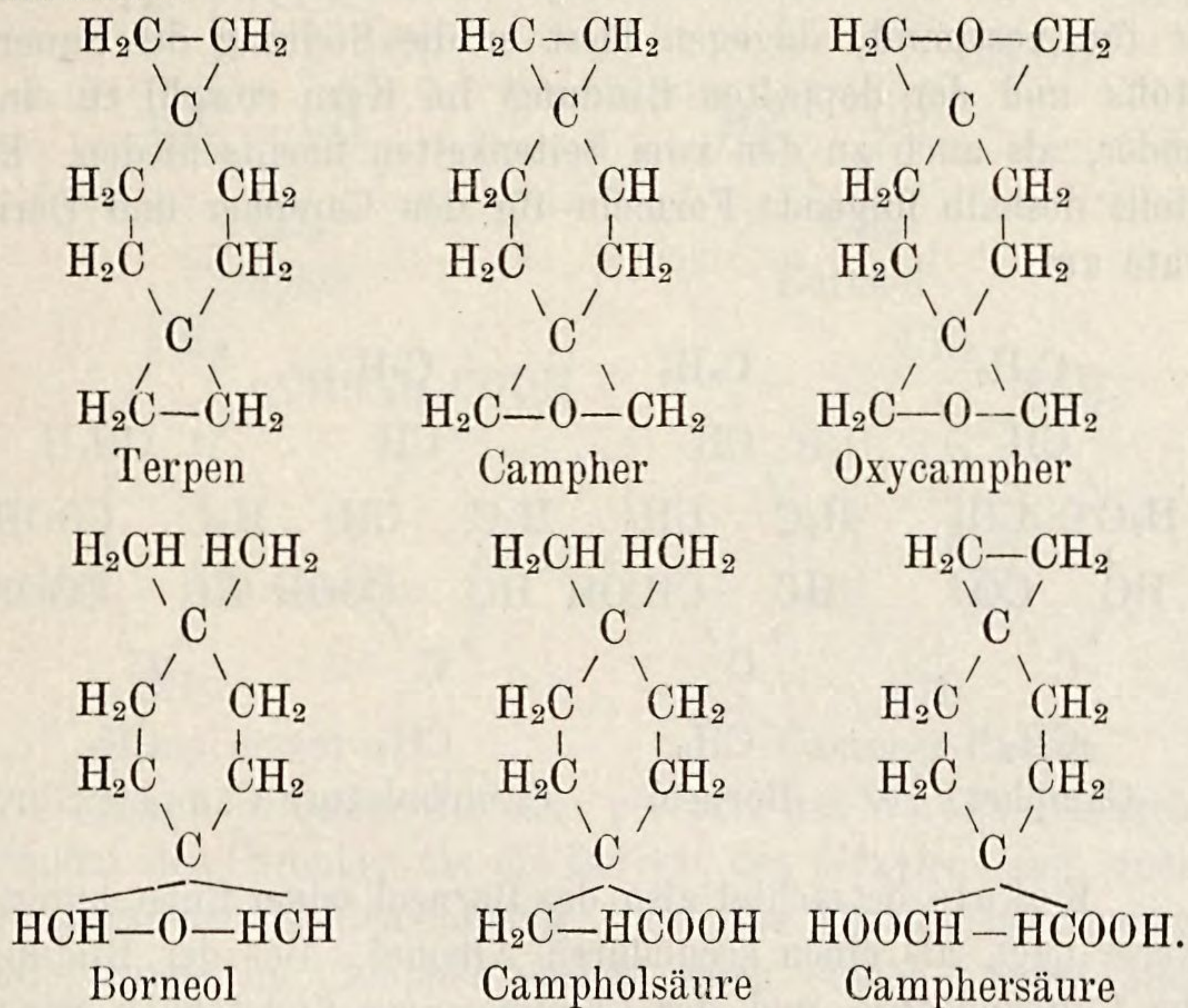


Die von Meyer ausgesprochene Ansicht über die Sauerstoffstellung im Campher acceptirt auch Hlasiwetz ¹⁾; betreffs der Constitution des Kerns C_8H_{14} aber ist Letzterer aus dem Grunde anderer Meinung, weil, wie Fittig, Köblich und Jilke (Vergl. oben) gezeigt haben, ja nur ein kleiner Theil der durch die Zersetzung des Camphers entstehenden Kohlenwasserstoffe aus Cymol bestehe und weil ja im Allgemeinen aus den Produkten energischer Reactionen auf die Constitution des Stammkörpers nicht geschlossen werden könne. Bezüglich der Constitution des Kerns legt Hlasiwetz einer Synthese Bauers ²⁾, der aus Diamylen

1) Ber. d. d. chem. Ges. III. 539.

2) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien Bd. 58 p. 1025.

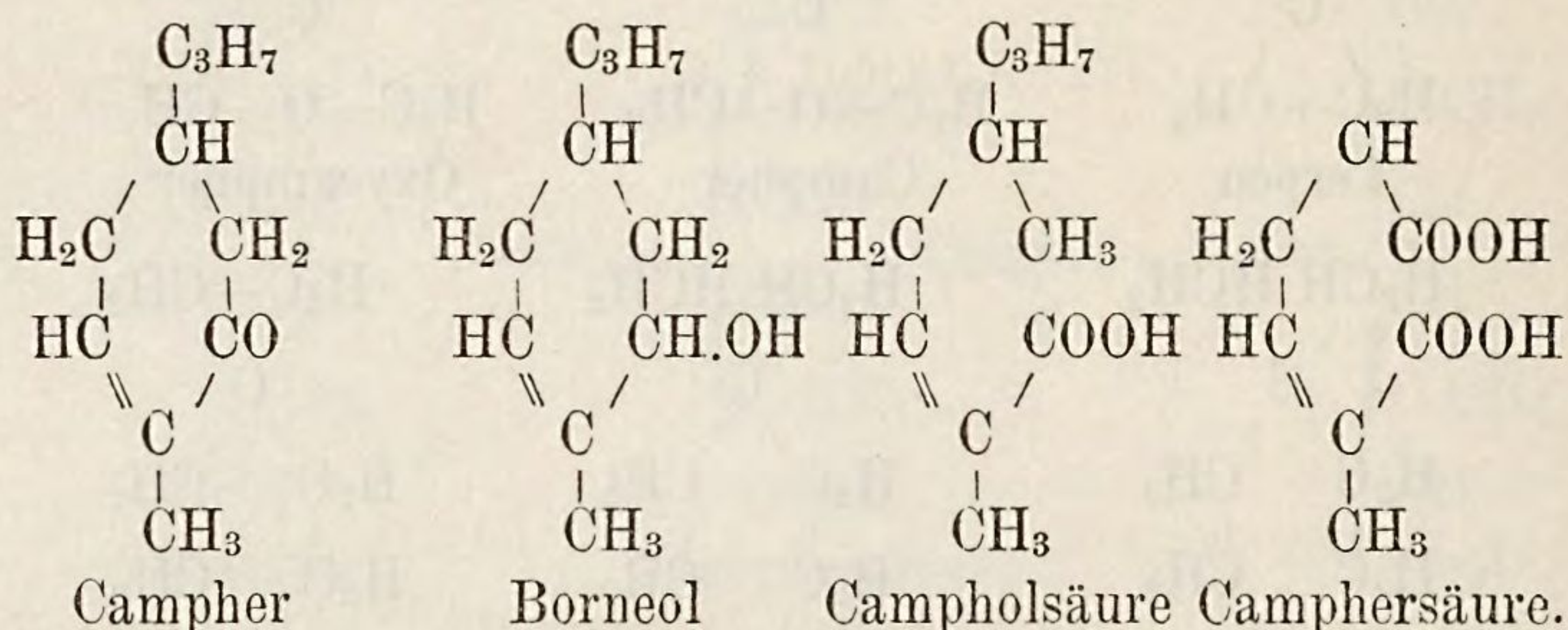
Rutylen, und daraus Terpen erhielt, eine viel hervorragendere Wichtigkeit bei; er ist geneigt, folgende Strukturformeln anzunehmen:



Kekulé ¹⁾ ist bei der Betrachtung aller bis zu dieser Zeit aufgestellten Campherformeln der Ansicht, dass bei der Aufstellung derselben von den betreffenden Forschern gleich vom Anfang an einzelnen Thatsachen allzu viel Bedeutung beigelegt wurde, während sie andere vernachlässigten. Er glaubt, dass bei der Aufstellung einer Constitutionsformel des Camphers zunächst die eigenthümliche indifferente Natur desselben berücksichtigt werden müsse, dann die Umwandlung in das als Alkohol fungirende Borneol, ferner die bei der Einwirkung von Alkalien erfolgende Bildung der einbasischen Campholsäure und endlich die durch richtige Oxydationsmittel stattfindende Umwandlung in die zweibasische Camphersäure. Ausserdem sei auch darauf Werth zu legen, dass der Campher leicht in Cymol, also in ein Methyl-Propyl-Benzol übergeführt werden könne. Kekulé fasst demnach den Campher als ein

1) Ber. d. d. chem. Ges. VI, 930.

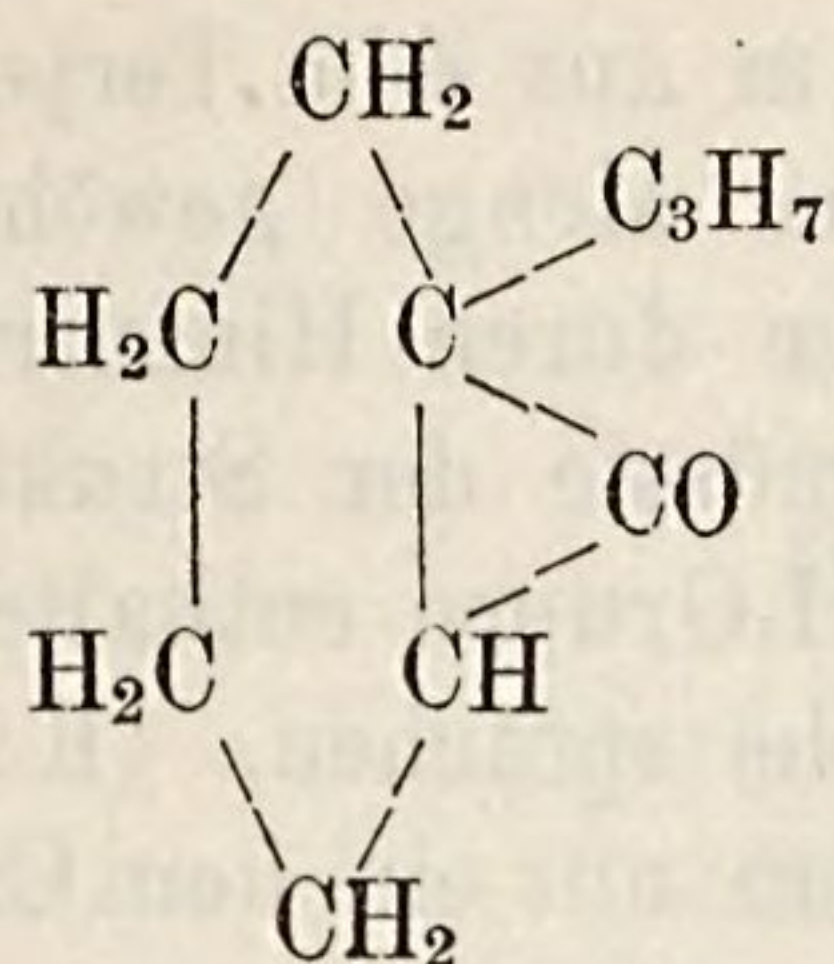
Keton auf, bringt ihn mit dem Benzol in Beziehung und nimmt nur eine weniger dichte Bindung im Kern an. Die gegenseitige Stellung der Methyl- und Propyl-Gruppe hält er für bestimmt, dagegen lässt er die Stellung des Sauerstoffs und der doppelten Bindung im Kern sowohl zu einander, als auch zu den zwei Seitenketten unentschieden. Er stellt deshalb folgende Formeln für den Campher und Derivate auf:



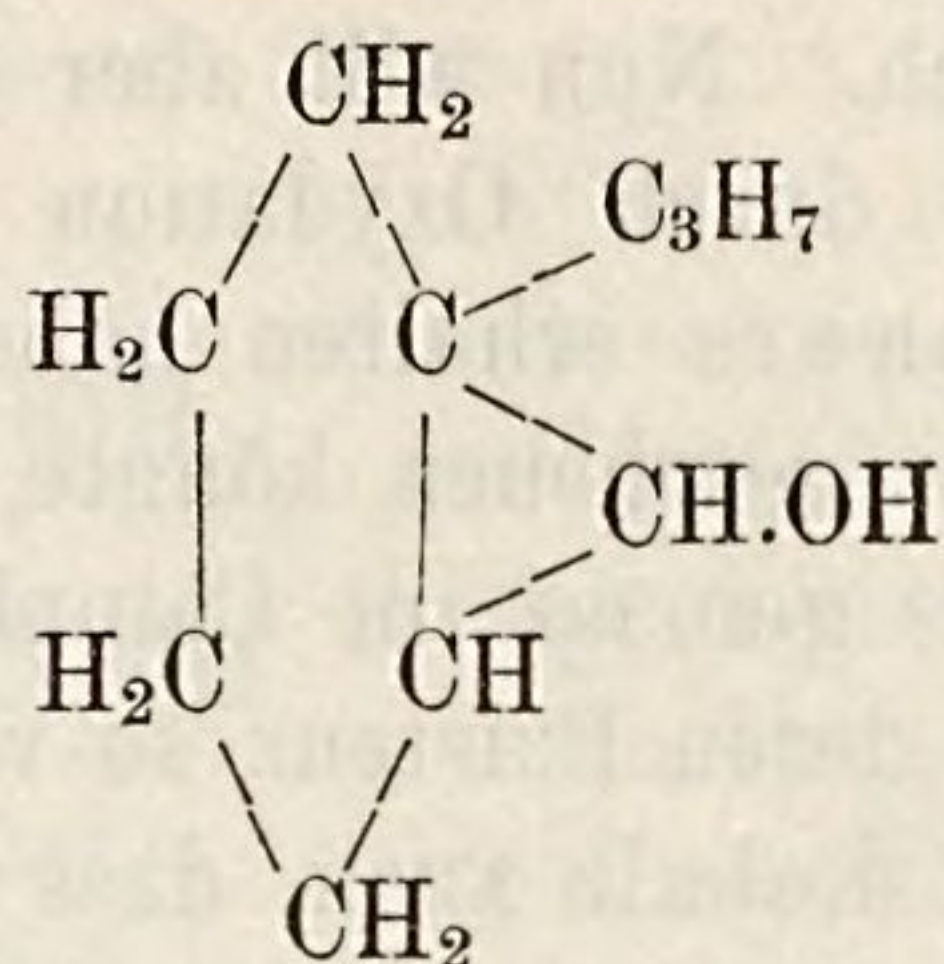
Kekulé betrachtet also das Borneol seiner Entstehungsweise nach als einen secundären Alkohol. Bei der Bildung der Campholsäure und der Camphersäure findet nach seiner Ansicht eine Trennung zweier vorher gebundener Kohlenstoffatome statt, und zwar nach ähnlichen Gesetzen, wie sie für die Spaltung der Ketone ermittelt wurden. Das schon an Sauerstoff gebundene Kohlenstoffatom wird in Carboxyl übergeführt und löst sich deshalb von einem anderen Kohlenstoffatom los, während dieses bei der Einwirkung von Alkalien Wasserstoff aufnimmt, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln dagegen gleichfalls in Carboxyl umgewandelt wird.

Kachler ¹⁾ stellt auf Grund eigener Untersuchungen folgende Constitutionsformeln auf:

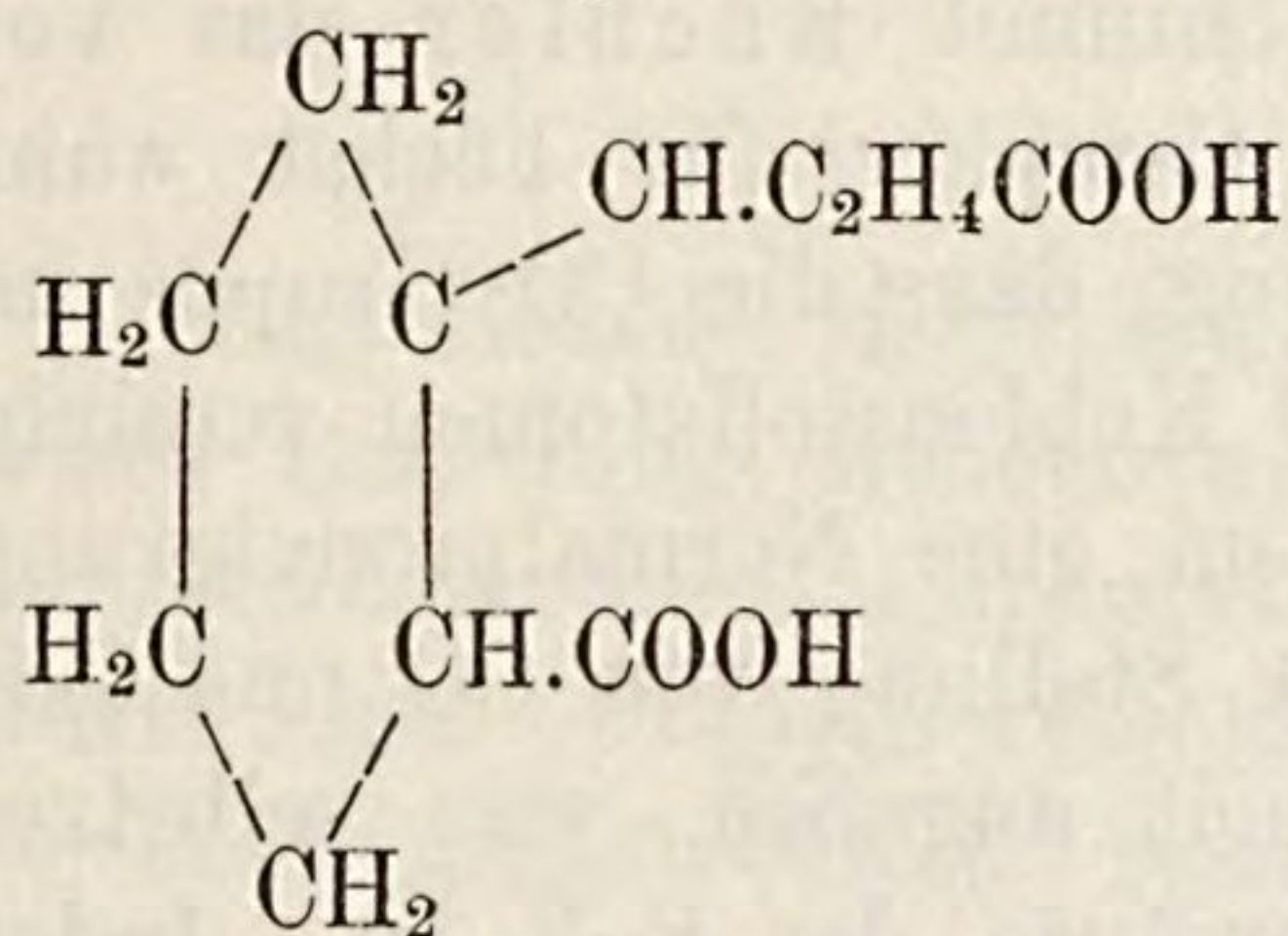
1) Ann. chem. 164, 90 und 169, 168.



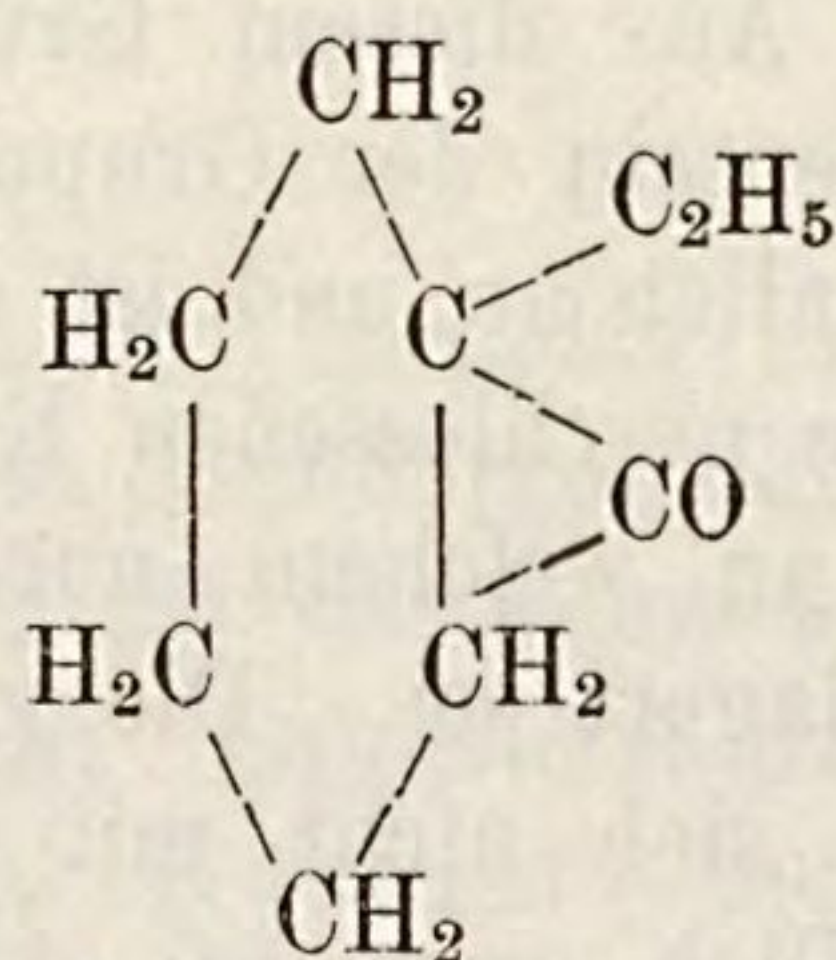
Campher



Borneol

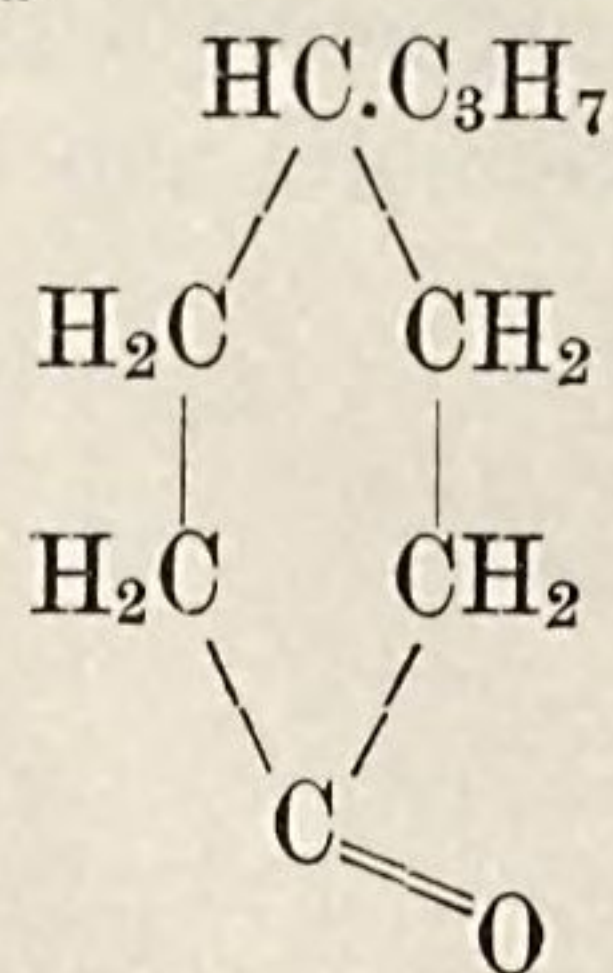


Camphersäure

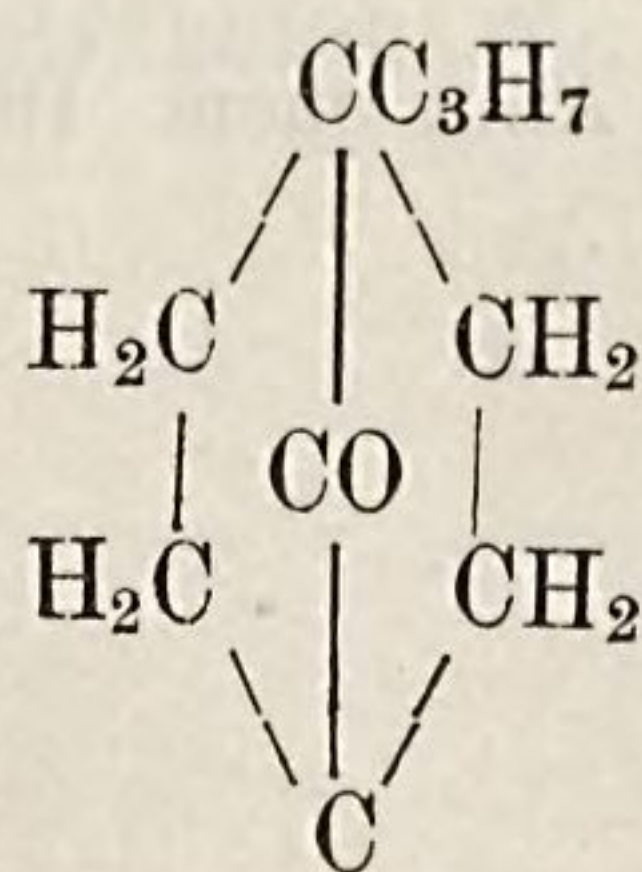


Campher-Phoron.

Kachler betrachtet also gestützt auf Weyl's Beobachtungen den Campher als ein Derivat des Hexylens mit einem geschlossenen Kohlenstoffring. Für das Vorhandensein einer CO-Gruppe im Campher spricht nach seiner Ansicht auch der Parallelismus der Reactionen des Acetons und des Camphers; das Fehlen der für die Ketone charakteristischen Eigenschaften, dass sich nämlich der Campher weder mit Natriumbisulfid noch mit Ammoniak oder mit Blausäure verbindet, hält er für unwesentlich. Kachler betrachtet den Campher als ein Keton, das analog den Ketonen der zweibasischen Säuren, bei welchen die Ketonbildung in einem Molecül mit ringförmiger Schliessung und nicht, wie bei den einbasischen Säuren, in zwei Molecülen vor sich geht, gebildet ist. Wenn man nach der Ansicht Fittig's und Kekulé's im Campher ein präformirtes Cymol annimmt, so wären nach Kachlers Meinung nur die zwei Strukturformeln

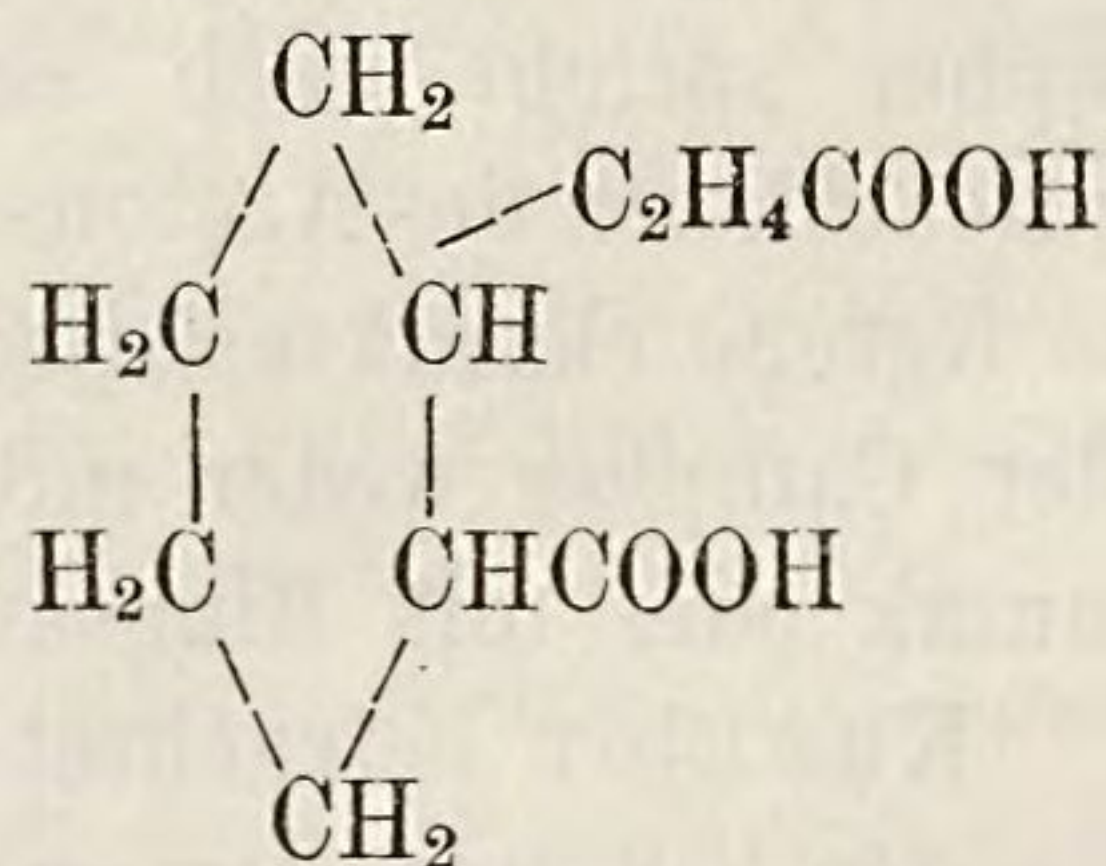


und



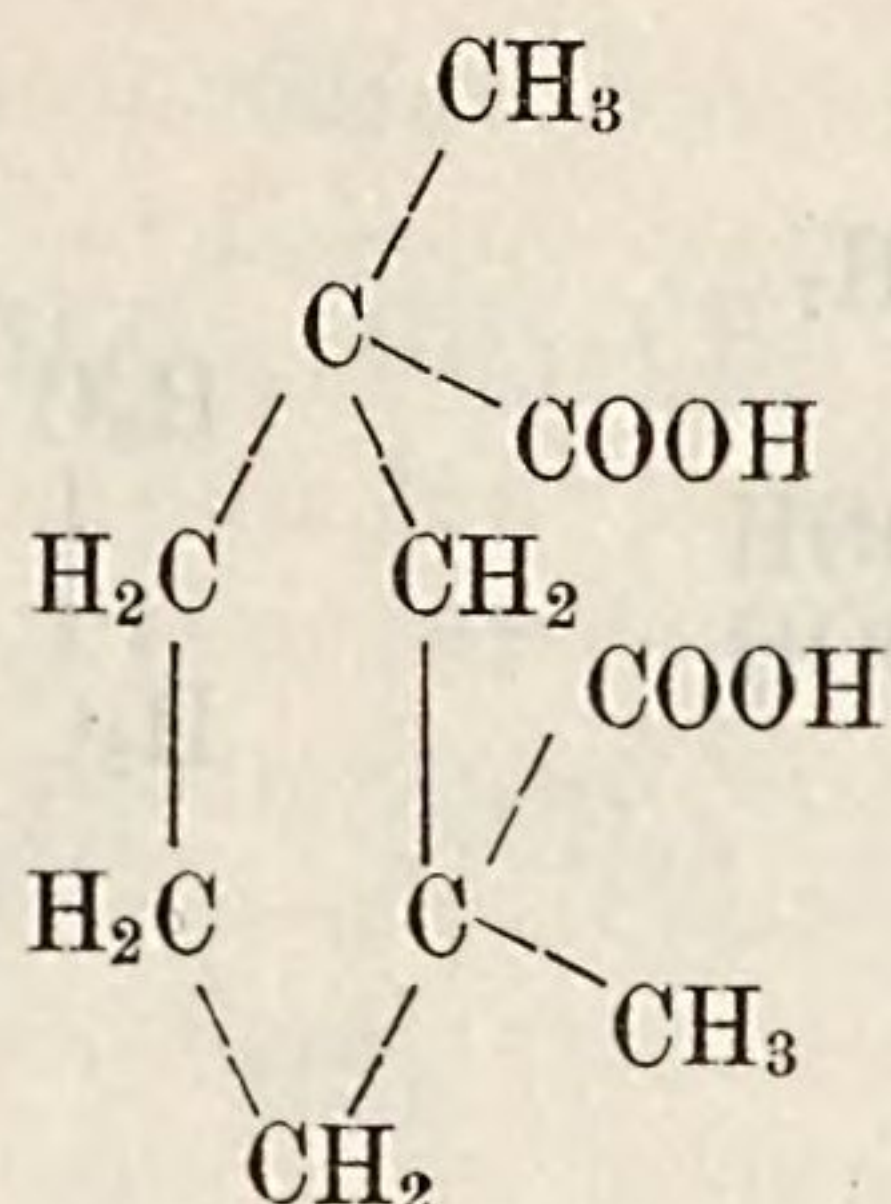
möglich. Nun will aber Oppenheim aus dem Terpentinölcymol durch Oxydation eine kleine Menge gewöhnlichen Camphers erhalten haben, was nur durch Hinzutritt von Wasser geschehen könnte, deshalb müsste der Struktur des Cymols gemäss im Campher eine OH-Gruppe enthalten sein, gegen deren Existenz so viele Versuche sprachen. (Kachler glaubt deshalb auch, dass Oppenheim nur ein dem Campher ähnliches Produkt unter den Händen gehabt habe.)

Aus diesem Grunde nun nimmt Kachler das Vorhandensein der Gruppe CO im Campher für höchst wahrscheinlich an und ist der Meinung, dass die CO Gruppe mit einem geschlossenen Ring von 6 Kohlenstoffatomen vereinigt sei, an welchem noch ausserdem eine Normalpropylgruppe angelagert sei. Die gegenseitige Stellung von CO und C₃H₇ lässt sich nicht mit Bestimmtheit angeben, was selbstverständlich auch bei der Camphersäure der Fall ist. Indem nun Kachler diestellungsfrage in suspenso lässt und die Gruppen benachbart schreibt, gibt er der Camphersäure die Formel:

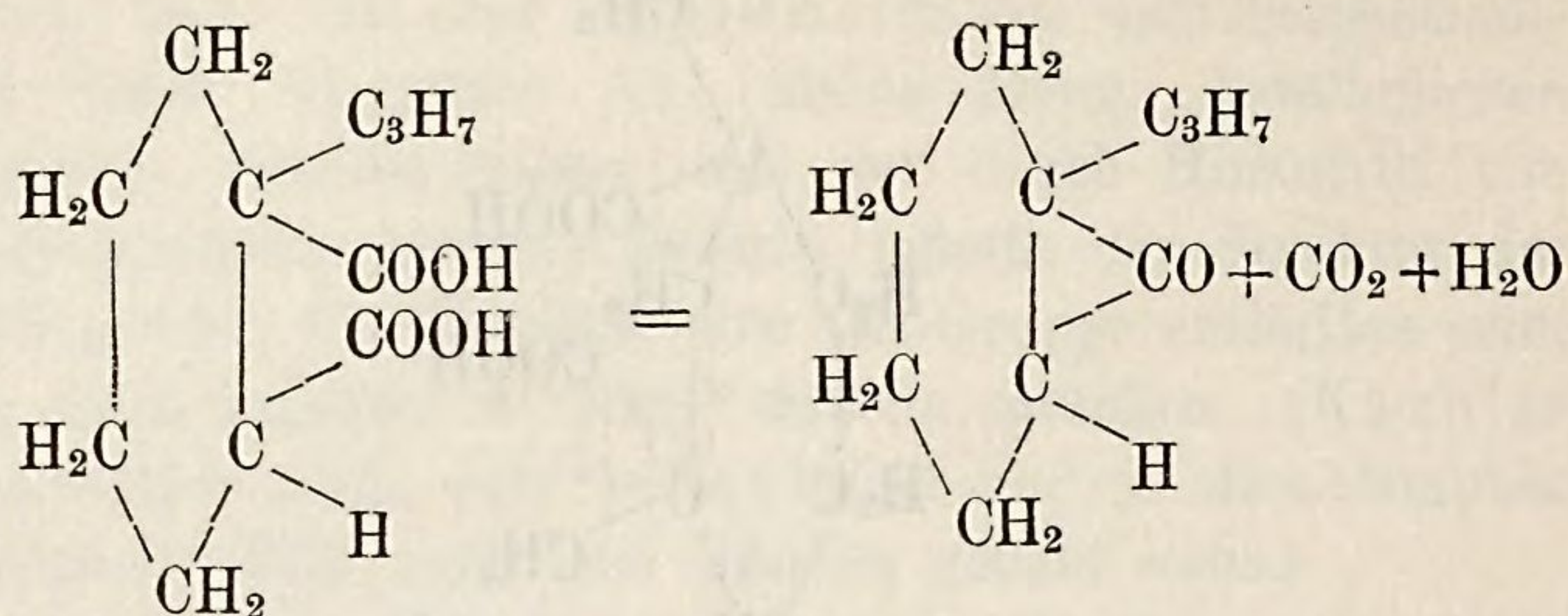


während man nach Wredens¹⁾ Auffassung, der dieselbe, gemäss der Umwandlung durch Jodwasserstoffsäure in Tetrahydroxylol, für eine Tetrahydroisoxyloldicarbonsäure ansieht, der Camphersäure folgende Formel zuschreiben müsste:

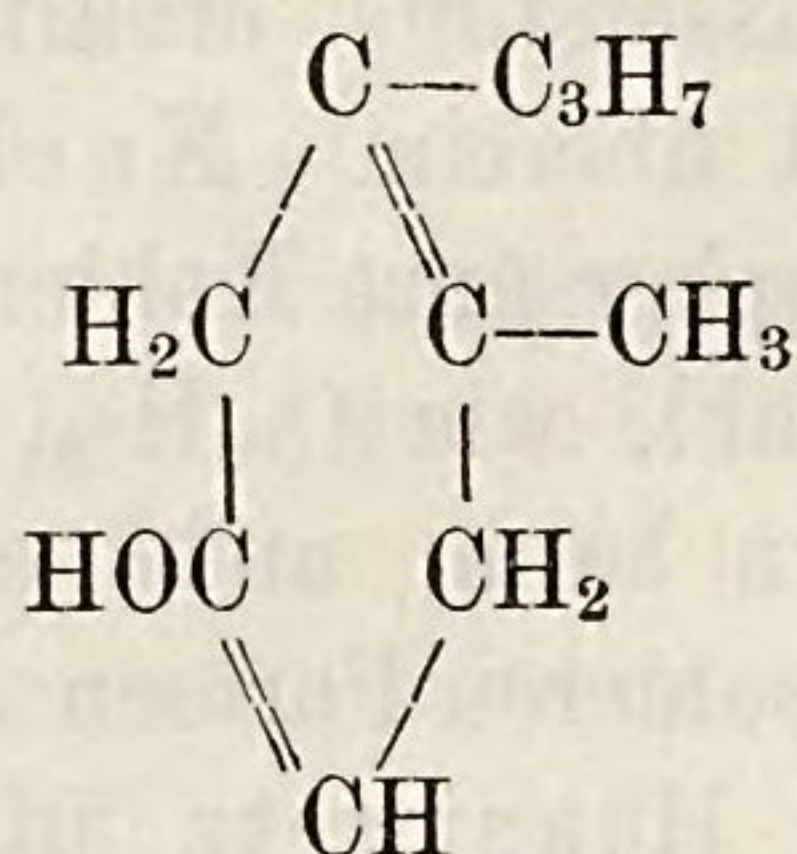
1) Ann. chem. 163, 323.



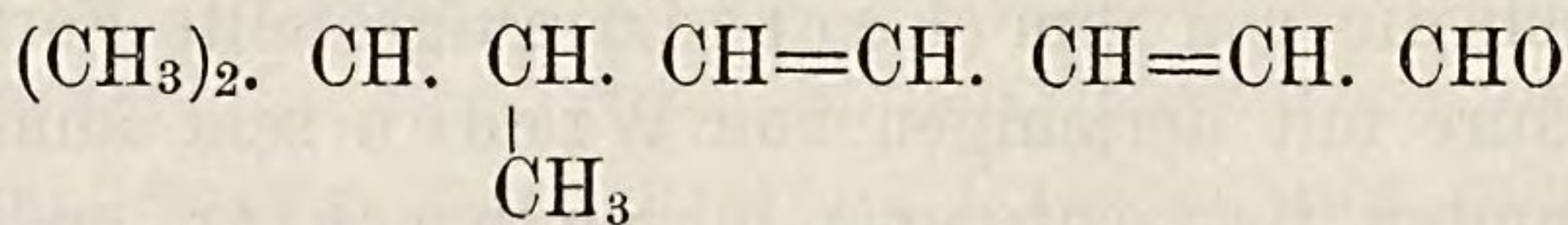
Das Borneol fasst Kachler als zum Campher in derselben Beziehung stehend auf, wie den Pseudopropylalkohol zum Aceton; die Campholsäure hält er für die Monocarbonsäure eines Propylhexylens. Dass die Camphersäure die Formel $C_8H_{14}(COOH)_2$ besitze, glaubt Kachler erwiesen, nur die Struktur des Kerns C_8H_{14} sei noch nicht ganz klar. Der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} wurde von mehreren Forschern dargestellt; doch wurden ausser diesem aus der Camphersäure auch andern Kohlenwasserstoffe erhalten und die Angaben darüber stimmen nicht überein. Kachler schliesst daraus, dass einerseits die Camphersäure Kohlenwasserstoffe von verschiedener Kohlenstoffzahl, wie $C_{10}H_{16}$, C_9H_{16} , C_9H_{18} , C_8H_{14} , C_8H_{18} und C_6H_{10} liefern kann, anderseits der Kohlenwasserstoff in wenigstens 2 isomeren Formen auftreten könne. Die von Meyer und von Hlasiwetz über die Struktur des Kernes geäusserten Ansichten verwirft Kachler, während er die von Wreden ausgesprochene Ansicht zwar nicht für endgültig bewiesen, aber doch für sehr wahrscheinlich erklärt, wie ja auch die von ihm (Kachler) aufgestellte Formel der Camphersäure mit derjenigen von Wreden sehr ähnlich ist. Die gesammten Betrachtungen führen Kachler endlich zu dem Schluss, dass der Campher in letzter Linie als das Keton einer Propylhexylenbicarbonsäure zu betrachten sei, welche gemäss der Gleichung



also Campher, Kohlensäure und Wasser geben müsste. Ich will nun noch an dieser Stelle zwei andere Ansichten über die Constitution des Camphers aufführen, ohne jedoch auf deren nähere Begründung und die daran geknüpften Speculationen, da mich dieselben zu weit führen würden, einzugehen. Die eine wurde von Blanshard ¹⁾ ausgesprochen, der sowohl den Campher, wie das Phoron für Phenole hält und Ersterem die Constitutionsformel



zuschreibt; die zweite Ansicht rührt von Flawitzky ²⁾ her, der für den Campher folgende Formel vorschlägt:

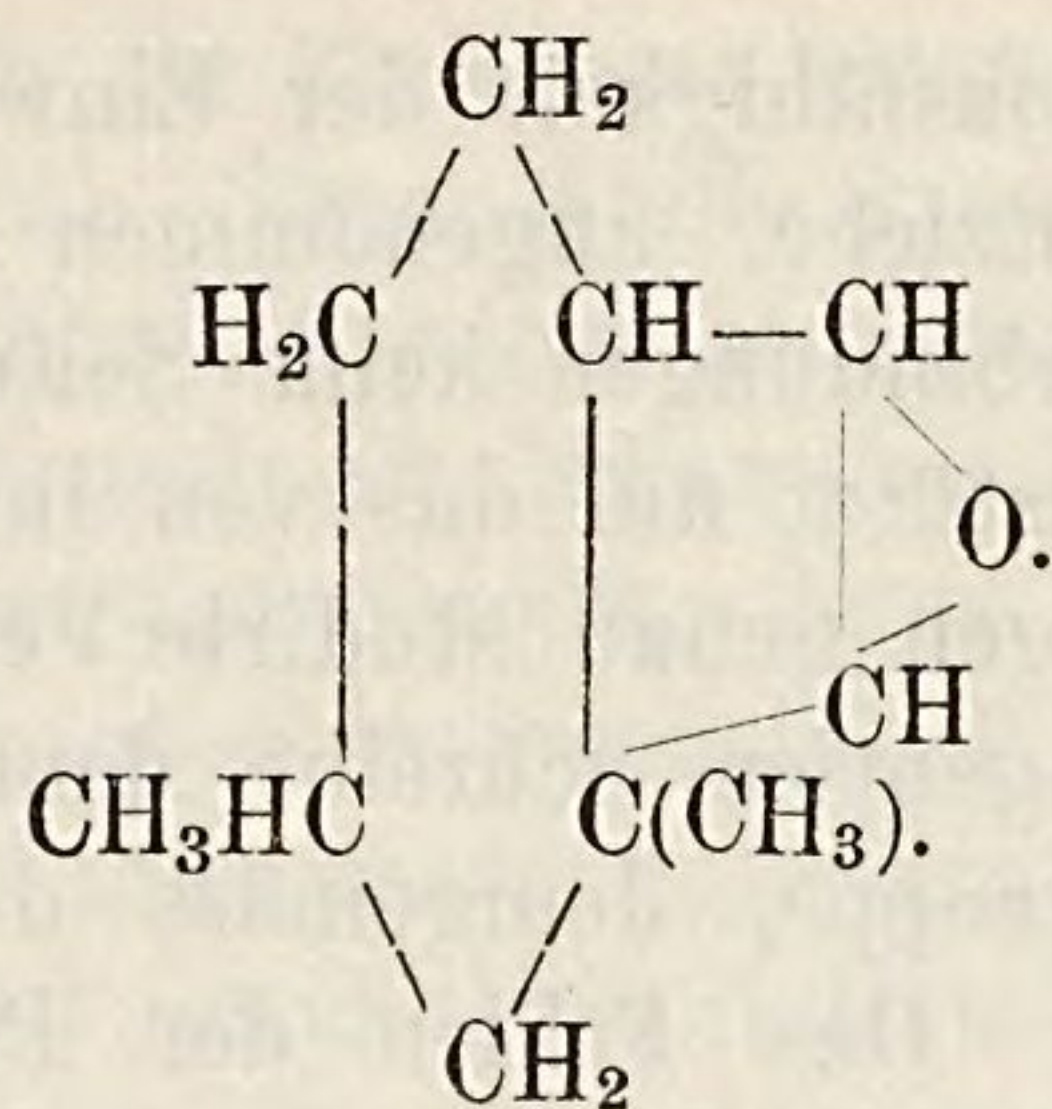


Armstrong ³⁾ spricht sich über die Unzulässigkeit aller für den Campher gebräuchlichen Constitutionsformeln aus und stellt für denselben folgende Formel auf:

1) Chem. News. 31, 111.

2) Ber. d. d. chem. Ges. XI, 1847.

3) Ber. d. d. chem. Ges. XI, 1698.



Dieselbe entspräche nach seiner Ansicht dem chemischen Verhalten des Camphers vollkommen; denn es lasse sich daraus leicht ableiten, dass 1) der Campher durch Aufnahme dreier Sauerstoffatome in die Camphersäure übergehe; 2) diese Säure eine zweibasische Säure sei, welche leicht ein Anhydrit liefere und 3) die Camphersäure ein hydrites Derivat des Mataxylols sei. Die Bildung des Cymols und aller anderen Kohlenwasserstoffe wäre durchgreifenden Molecümlagerungen zuzuschreiben.

Kachler und Spitzer sprechen auf Grund ihrer Untersuchungen über das Camphen und Hydrocamphen¹⁾ einige Ansichten über die Constitution des Camphers aus. Sie halten es nämlich für höchst unwahrscheinlich, dass, da aus Campher resp. Campherdichlorid der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, das Camphen, entsteht, und dieses sich mit Leichtigkeit wieder in Campher überführen lässt, der Sauerstoff im Campher in Form einer CO-Gruppe enthalten sei. Der Camphersauerstoff dürfte vielmehr mit seinen beiden Affinitäten an zwei verschiedene Kohlenstoffe gebunden sein, welche Ansicht denjenigen Formeln entspräche, die von V. Meyer und von Armstrong aufgestellt wurden. Ausserdem halten dieselben Forscher (Kachler und Spitzer) die so grosse Widerstandsfähigkeit des Hydrocamphens selbst gegen sehr energisch wirkende Agentien für einen wichtigen Anhaltspunkt für die Constitution der Campherverbindungen; denn es müsste, falls sich nicht das Hydrocamphen durch seine

1) Ann. Chem. 200, 340 und Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien 1882, 319.

bedeutende Sublimationsfähigkeit der Einwirkung der angewandten Agentien entziehe, angenommen werden, dass der Kern der Campherverbindungen keine Seitenketten enthalte.

R. Schiff¹⁾ gestützt auf das von ihm im Laufe seiner schönen Untersuchungen genau studirte Verhalten des Bromcamphers gegen Reagentien schreibt demselben die O-Br, also eine Bromoxylgruppe, demgemäss dem Campher eine Hydroxylgruppe zu. Das Fehlen der Phenoleigenschaften im Campher erklärt Schiff dadurch, dass der Campher keinen intacten Benzolkern enthalte, sondern sich mehr den Typen der gesättigten Körper nähere. Das Bichlorid entsteht nach seiner Ansicht dadurch, dass der Campher, wie die Terpene leicht Salzsäure addiren, für welche Annahme die Versuche sprechen, dass der Bromcampher mit Phosphor-pentachlorid selbst bei 100° nicht reagire, während der Nitrocampher heftig reagirt.

Wenn man nun alle eben angeführten Ansichten mit einander vergleicht, so ergibt sich, dass die Frage nach der Constitution des Camphers in zwei Theile zerfällt, in die Frage nach der Struktur des Kerns und die nach der Stellung des Sauerstoffatoms im Campher. Diese zwei Fragen könnten vielleicht folgendermassen genauer formulirt werden.

1. Ist im Campher ein Skelett von 6 Kohlenstoffatomen oder überhaupt ein hydrirter Benzolkern mit angelagerten Seitenketten anzunehmen, und im bejahenden Falle, welcher Art und Zahl sind diese Seitenketten?

2. Ist der Camphersauerstoff als ein Keton- oder als ein Hydroxylsauerstoff aufzufassen, oder ist er an 2 Kohlenstoffatome gebunden ähnlich, wie in dem Aethylenoxyd?

Indem ich nun auf die Beantwortung der ersten Frage eingehe, glaube ich vor Allem darauf Rücksicht nehmen zu sollen, bei welchen Reactionen sich aromatische Verbindungen überhaupt, Cymol und Oxycymol insbesondere aus dem Campher und seinen Derivaten bilden, weil ja auf dieser verhältnissmässig leichten Ueberführbarkeit die meisten diesbezüglich ausgesprochenen Ansichten fussen. Da ich alle

1) Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 1375.

diese Reactionen in der Einleitung eingehend aufgeführt habe, werde ich mich an dieser Stelle kurz fassen. Es wurden, wie leicht zu ersehen ist, nicht weniger als 12 Benzolkohlenwasserstoffe isolirt und mit bekannten identificirt, ausserdem noch andere Kohlenwasserstoffe, deren Structur zwar nicht festgestellt ist, die aber wahrscheinlich gleichfalls der Classe der aromatischen Kohlenwasserstoffe angehören. Diese Kohlenwasserstoffe wurden durch Destillation über glühenden Thon, mit Zinkstaub, durch Einwirkung von Chlorzink, Phosphorsulfid, Phosphorchlorid oder Phosphorsäureanhydrit, ferner noch durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und von Jod gewonnen.

Demnach entstehen bei diesen Reactionen aus dem Campher und seinen Derivaten Benzolkohlenwasserstoffe mit 1, 2, und mit 3 Seitenketten. Wenn nun einerseits hervorzuheben ist, dass bei Einwirkung von Phosphorsulfid und Phosphorsäureanhydrit hauptsächlich, ja sogar fast ausschliesslich Cymol entsteht, muss dem gegenüber andererseits auch betont werden, dass sich bei der Destillation mit Zinkstaub und mit schmelzendem Chlorzink andere Kohlenwasserstoffe in bedeutend grösserer Menge bilden, dass sogar bei der Zinkstaubdestillation eine Trimethylderivat allein in grösserer Menge als Cymol, und durch Jodwasserstoff aus Campher-säure Hydroxylol entsteht. Wer nun an der Existenz einer Propyl- und Methyl-Seltenkette im Campher festhalten will, muss annehmen, dass bei der Einwirkung von schmelzendem Chlorzink oder von Zinkstaub einerseits Abspaltungen von Methylgruppen aus der Propylseitenkette, andererseits synthetische Anlagerungen derselben an einer anderen Stelle des Kerns eintreten, für welchen Vorgang, so viel mir bekannt, in der Chemie der aromatischen Verbindungen kaum Analogieen gefunden werden können. Lässt sich demgegenüber auch einwenden, dass man das Verhalten aromatischer Hydroverbindungen überhaupt noch zu wenig kennt, so bleibt es doch höchst eigenthümlich und schwer begreifbar, dass aus dem Campher und seinen Derivaten, was hydrierte Kohlenwasserstoffe anbelangt, nie ein Hydrocymol, sondern nur ein Hexahydropara- und -iso-xylol und ein Hydropseudocumol erhalten wurde.

Aus diesen Betrachtungen geht, wie ich glaube, hervor, dass man trotz der leichten Ueberführbarkeit des Camphers in Cymol, dem Campher und der Camphersäure schwer mehr eine Propyl- und Methyl-Seitenkette zuschreiben kann und es wird die Ansicht Wredens, die Camphersäure sei eine Tetrahydroisoxyloldicarbonsäure beinahe ebenso wahrscheinlich, als diejenige Kekulé's oder anderer Forscher.

Anders verhält es sich mit der Frage, ob überhaupt im Campher ein präformirter hydrirter Benzolring mit Seitenketten, welcher Art immer, anzunehmen sei. Dafür spricht der leichte Uebergang des Camphers in aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole, dagegen die Oxydationsvorgänge und besonders das Verhalten der Grundkohlenwasserstoffe der Campherderivate, nämlich dasjenige des Camphens und Hydrocamphens.

Kekulé nimmt an, dass bei der Oxydation des Camphers der Kern an der Stelle, wo der Sauerstoff sich befindet, gesprengt werde und schreibt der Camphersäure eine offene Kette zu. Demgemäss muss er auch annehmen, dass durch Einwirkung verschiedener Reagentien, wie durch Jodwasserstoff, Chlorphosphor und andere wieder eine Condensation eintrete und die Kette wieder geschlossen werde. Wreden und Kachler sind der Ansicht, dass in der Camphersäure noch der intacte hydrirte Benzolkern bestehe, der erst durch weitere Oxydation gesprengt werde, wobei sich dann Fettsäuren bilden.

Es ist Thatsache, dass man bis jetzt durch Oxydation des Camphers und seiner Derivate nicht zu aromatischen Säuren gelangen konnte, da alle Oxydationsprodukte entweder noch richtige Campherderivate oder schon Fettsäuren sind. Besonders hervorzuheben ist, dass, wie ich gezeigt habe, bei der Oxydation des Essigsäureborneoläthers mit Chromsäure in Eisessiglösung, also unter Verhältnissen, welche für die Bildung aromatischer Säuren möglichst günstig sind, als Oxydationsprodukte nur ein Oxycampher und niedere Fettsäuren entstehen, aber keine aromatische Säure, welche doch zu erwarten gewesen wäre, wenn dem Borneol ein aromatischer Kern mit Seitenketten zu Grunde läge. Dieses Resultat ist deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil bei ace-

tylirten Phenolen, aromatischen Aminen und dergl. m. mit Fettseitenketten fast ausnahmslos, die Seitenketten zu Carboxyl oxydirt und aromatische Säuren gebildet werden.

Ebenso spricht das Verhalten der Grundkohlenwasserstoffe der Campherderivate und zwar speciell dasjenige des gesättigten Hydrocamphens $C_{10}H_{18}$ gegen die Annahme eines hydrirten Benzolkerns mit Seitenketten. Schon Kachler und Spitzer haben darauf hingewiesen, dass im Hydrocamphen wegen seiner grossen Beständigkeit schwer Seitenketten angenommen werden können; denn dasselbe wird weder von Chromsäuremischung, noch von Chromsäure allein, noch von Chromsäure und Eisessig, noch endlich von Salpetersäure jeglicher Stärke angegriffen.

Die Reactionen, welche vom Campher und seinen Derivaten zu aromatischen Kohlenwasserstoffen führen, sind meiner Ansicht nach nicht glatte Umsetzungen, aus welchen man sichere Schlüsse auf die Constitution des Camphers ziehen kann, und ich halte es nicht für ausgeschlossen, dass bei allen diesen Reactionen innere Condensationen stattfinden.

Es handelt sich nun darum, welchen Reactionen man die grössere Bedeutung zuschreibt. Legt man, um die Argumente pro und contra nochmals kurz zu wiederholen, mehr Gewicht auf die leichte Ueberführbarkeit der Campherderivate in aromatische Kohlenwasserstoffe, so muss man im Campher einen hydrirten Benzolkern mit Seitenketten annehmen. Man kann dann bei der Erklärung der eigenthümlichen Oxydationsvorgänge sich darauf berufen, dass die aromatischen Hydrokörper überhaupt noch wenig studirt sind und wir von ihren Umsetzungen noch sehr wenig wissen. Jedoch die Zahl und Natur oder gar etwa die Stellung der Seitenketten angeben zu wollen, halte ich auch von diesem Standpunkt aus, nach unsern jetzigen Kenntnissen für entschieden verfrüht.

Geht man hingegen von der Ansicht aus, dass die Bildung aromatischer Verbindungen aus dem Campher auf eine Condensation zurückzuführen sei, legt man ferner auf das chemische Verhalten des Hydrocamphens und darauf, dass sich bei der Oxydation des Camphers und seiner Derivate nie aromatische Säuren, sondern entweder noch richtige Campherabkömmlinge oder Fettsäuren bilden, das Hauptge-

wicht, so kann man im Campher einen vorgebildeten Benzolkern mit Seitenketten schlechthin nicht annehmen. Man ist zwar dann in der unangenehmen Lage, eine vielfach angenommene Hypothese verwerfen zu müssen, ohne etwas Positives an ihre Stelle setzen zu können. Trotzdem glaube ich nach unbefangener Abwägung der Gründe pro und contra dieser letztern Ansicht mich anschliessen zu müssen ¹⁾. Möglicherweise könnte der Campher ein Derivat eines Fettkohlenwasserstoffes der Acetylenreihe sein, etwa eines polymeren Valerylens, bei welchen Derivaten man ja eine ringförmige Bindung anzunehmen geneigt ist. Eine Stütze für diese Annahme wäre vielleicht darin zu sehen, dass aus einem Valerylen schon ein Terpen $C_{10}H_{16}$, ferner den Terpenen sehr nahe stehende Körper, wie auch durch condensirende Mittel Cymol erhalten wurde. Ich will jedoch nicht unterlassen zu bemerken, dass ich dieses nicht als meine Ansicht über die Constitution des Camphers, sondern nur als Möglichkeit mit aller Reserve erwähnt haben möchte. (Vergl. diesbez. Bauer. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien 58, 1025 und Bouchardat, Handb. d. org. Chem. Beilstein pag. 340 und Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 1746. Von Bauer's Synthese liess sich auch schon Hlasiwetz bei Aufstellung seiner Campherformel leiten.)

Es erübrigt nun noch auf die zweite für die Constitution des Camphers und seiner Derivate wichtige Frage nämlich auf die nach der Stellung des Sauerstoffes näher einzugehen. Hierin stehen sich drei Ansichten entgegen. Nach der einen wird der Sauerstoff als Ketonsauerstoff, also in der COgruppe, nach der zweiten als Hydroxylsauerstoff, indem der Campher als Phenol oder tertiärer Alkohol angesehen wird, nach der dritten als an 2 Kohlenstoffatome gebundener Sauerstoff in einer dem Aethylenoxyd ähnlichen Bindung aufgefasst. Die

1) Auch die Herrn Kachler und Spitzer scheinen sich zu dieser Ansicht hinzuneigen. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien 82, 319. — Flawitzky schreibt zwar dem Campher auch keinen Sechserkern zu, doch ist meines Erachtens die grosse Beständigkeit des Camphers mit der Annahme einer solchen Kette, wie sie Flawitzky annimmt, schwer in Einklang zu bringen.

Berthelot'sche Auffassung des Camphers als Aldehyd dürfte als beseitigt nicht weiter zu betrachten sein.

Gegen die Auffassung des Camphers als Keton sprechen die meisten der neueren Untersuchungen, hauptsächlich das Verhalten des aus dem Campherdichlorid entstehenden Camphens $C_{10}H_{16}$, das sich mit Leichtigkeit in Campher überführen lässt. Zudem gehen dem Campher fast alle für die Ketone charakteristischen Reactionen ab, wie ich dieses auch in einigen eigenen Versuchen gezeigt habe.

Für die Annahme, dass der Camphersauerstoff an 2 Kohlenstoffatome gebunden sei, spricht hauptsächlich die eigenthümliche indifferente Natur des Camphers, seine Widerstandsfähigkeit gegen Acetylchlorid, Essigsäureanhydrit, kurz, dass er sich nicht ätherificiren lässt, was doch bei Annahme einer Hydroxylgruppe schwer zu erklären wäre. Für die oben erwähnte Auffassung spricht auch noch der Umstand, dass durch sie der Uebergang des Camphers in Borneol, in welchem man eine Hydroxylgruppe annehmen muss, leicht erklärt werden kann und wie Spitzer nachgewiesen hat, noch ganz besonders das Verhalten des Camphers gegen Phosphorpentachlorid, da sich nie ein Monochlorid, sondern immer nur ein Dichlorid bildet.

Für die Annahme einer Hydroxylgruppe im Campher sprechen die schönen Untersuchungen von R. Schiff über das Verhalten des Brom- und Nitro-Camphers. Das widersprechende Verhalten gegen Phosphorpentachlorid, gegen Acetylchlorid und ähnliche Agentien liesse sich etwa aus der Fähigkeit einzelner Campherderivate und Terpene, Halogenwasserstoffe zu addiren erklären. Man könnte demgemäss annehmen, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid die Hydroxylgruppe unter Bildung von $C_{10}H_{15}Cl$ durch Chlor ersetzt würde, welches letzteres Monochlorid aber gleich Chlorwasserstoff addirt und das Dichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ bildet. Ebenso könnte man annehmen, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid zwar ein Acetylcampher entstehe, derselbe aber auch gleich Chlorwasserstoff addire, dieses Additionsprodukt sich beim Isoliren wieder in Campher und Acetylchlorid zersetze. Damit stände auch der Umstand in Einklang, dass

ich aus dem Oxyisocampher ein Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_2$ und nicht $C_{10}H_{15}Cl_3$ erhielt.

Nach dem Erörterten hat man nun meines Erachtens bei der Beantwortung der Frage nach der Stellung des Sauerstoffs im Campher die Wahl zwischen den beiden letzten Ansichten und es ist ebenso, wie bei der Beantwortung der ersten Frage Ansichtssache, welchen Argumenten man mehr Gewicht beilegen und welche Auffassung man acceptiren will.

Auf Grund aller dieser Betrachtungen möchte ich mir nun folgende Schlussfolgerungen erlauben.

Mit den Resultaten der neueren Untersuchungen auf dem Gebiete der Chemie des Camphers und seiner Abkömmlinge sind verschiedene Ansichten über die Constitution desselben, die ziemlich allgemein verbreitet waren und in die meisten Lehrbücher übergegangen sind, schwer in Einklang zu bringen, ja theilweise sehr unwahrscheinlich geworden; doch gelang es bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse noch nicht, positiv Richtiges an ihre Stelle zu setzen. Zu diesem Ziele kann man nur durch ein genaues Studium des chemischen Verhaltens der hydrirten aromatischen Verbindungen, wie auch der polymerisirten Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe oder kurz durch die Synthese gelangen.

Vorliegende Untersuchungen wurden auf Anregung des Herrn Privatdocenten Dr. R. Anschütz unter Leitung des Geheimen Regierungsrathes Herrn Professors Dr. A. Kekulé in Bonn begonnen, in Wien in dem Universitätslaboratorium des Herrn Professors Dr. A. Lieben fortgesetzt und in Erlangen im Universitätslaboratorium des Herrn Professors Dr. J. Volhard beendet und zusammengestellt.

Ich ergreife mit Vergnügen die Gelegenheit, den oben genannten Herren für die so überaus freundliche Unterstützung, welche sie mir im Verlaufe meiner Arbeiten zu Theil werden liessen, hiermit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Schrötter, Hugo

Beiträge zur Kenntniss des Camphers und seiner Derivate

1882

Chem. 251 ar#Beibd.2

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11582302-3